

# **Nuclear forensic lab interoperability and criminal investigation**

## **Prepared by:**

Jean-Francois Mercier and al. 1, Slobodan Jovanovic 2, Nadereh St-Amant 2, Raphael Galea 3, Kimberly Moore 3, Patrick Saull 3, David G Kelly 4, Kathy Nielsen 4, Pavel Samuleev 4, Dominic Larivière 5

1. Health Canada (Federal Lead), 775 Brookfield Road, Ottawa, Ontario K1A 0K9
2. Canadian Nuclear Safety Commission (CNSC), 3484 Limebank Road, PO Box 1046, Station B, Ottawa, Ontario K1P 5S9
3. National Research Council (NRC), 1200 Montreal Road, Ottawa, Ontario K1A 0R6
4. Royal Military College of Canada (RMC), 13 General Crerar Crescent, Kingston, Ontario K7K 7B4
5. Université de Laval (UL), 2325 rue de l'Université, Québec, Qc G1V 0A6

**Project Number: CRTI 08-0173 TD**

**Contract Scientific Authority:**

**Guy Jonkmans**

**DRDC Centre for Security Science**

**613-943-2504**

The scientific or technical validity of this Contract Report is entirely the responsibility of the Contractor and the contents do not necessarily have the approval or endorsement of the Department of National Defence of Canada.

**DRDC-RDDC-2014-C155**

**August 2014**

## IMPORTANT INFORMATIVE STATEMENTS

*CRTI 08-0173 TD Nuclear Forensic Lab Interoperability and Criminal Investigation* was supported by the Canadian Safety and Security Program (CSSP) which is led by Defence Research and Development Canada's Centre for Security Science, in partnership with Public Safety Canada. The project was led by Health Canada, Radiation Protection Bureau.. Partners in the project include Canadian Nuclear Safety Commission, National Research Council (NRC), Royal Canadian Mounted Police (RCMP), Royal Military College (RMC), Laval University, New Brunswick Laboratories (NBL - US), Argonne National Laboratory (ANL - US), and Federal Bureau of Investigation (FBI –US).

CSSP is a federally-funded program to strengthen Canada's ability to anticipate, prevent/mitigate, prepare for, respond to, and recover from natural disasters, serious accidents, crime and terrorism through the convergence of science and technology with policy, operations and intelligence

## Abstract

---

The elemental and isotopic composition of radiological or nuclear material, along with its macroscopic and microscopic appearance, is often unique to its mode of production. In this way, such data may be used as a “nuclear fingerprint” for source attribution should such material be interdicted. A key component of the “nuclear fingerprint” for source attribution is the determination of the elapsed time (age) since the last chemical purification. During production, the nuclear material is purified from radioactive decay products (progeny). After separation, the decay products begin to accumulate. Measuring the parent-progeny ratio therefore provides the age of the nuclear material. An isotope ratio that may be used for dating nuclear material is referred to as a radiochronometer. Currently, there is a global need for certified reference materials for nuclear forensics work, including those for radiochronometry. This project aimed to validate reference materials and procedures for Nuclear Forensics Laboratories that will ensure laboratory interoperability for the measurement of radiochronometers. Most of the focus of this project was on the development of the cobalt-60/nickel-60 radiochronometer, for which a reference material and standard operating procedure were developed and validated through a series of inter-comparison exercises, the latter of which involved five Canadian and one American laboratory. Two other radiochronometers, cesium-137/barium-137 and strontium-90/zirconium-90, were of interest to this project. To this end, the participating U.S. laboratory was able to provide their work instruction describing age dating of various sources, including the cesium-137/barium-137 and strontium-90/zirconium-90 radiochronometers.

## Résumé

---

La composition isotopique des matières nucléaires ou radiologiques, ainsi que leur aspect macroscopique et microscopique, sont souvent uniques à leur mode de production. Ces données peuvent donc être utilisées comme une «empreinte nucléaire» permettant de déterminer l'origine d'un matériel nucléaire obtenue illégalement. Une composante clé pour la détermination de la provenance d'un matériel nucléaire est la détermination du temps écoulé (âge) depuis la dernière purification. Lors de la production, les matières nucléaires sont purifiées et donc séparées des produits de désintégration radioactifs (progéniture). Après la séparation, les produits de désintégration commencent à s'accumuler. Le rapport entre les concentrations du parent et de sa progéniture permet la détermination de l'âge de la matière nucléaire. On appelle un radiochronomètre un rapport isotopique permettant la datation des matières nucléaires. Il existe actuellement un besoin grandissant pour les matériaux de référence certifiés pour l'utilisation de radiochronomètres. Ce projet visait à valider des matériaux de référence et des procédures pour la mesure de radiochronomètres. Le projet s'est principalement concentré sur le radiochronomètre cobalt-60/nickel-60, pour lequel un matériau de référence et une procédure de laboratoire ont été développés et validés par une série d'exercices d'inter-comparaison, le dernier impliquant cinq laboratoires canadiens et un laboratoire américain. Deux autres radiochronomètres, le césium-137/barium-137 et le strontium-90/zirconium-90 ont également été étudiés. Une procédure détaillée pour la mesure de radiochronomètres, y compris pour celle du césium-137/barium-137 et du strontium-90/zirconium-90, a été partagée par notre partenaire américain.

## Table of contents

---

Abstract .....	i
Résumé .....	i
Table of contents .....	ii
List of figures .....	iii
List of tables .....	iv
Acknowledgments .....	v
1 Introduction.....	1
1.1 Supporting Documents .....	2
1.1.1 Cobalt-60/Nickel-60 Radiochronometer .....	2
1.1.2 Strontium-90/Zirconium-90 Radiochronometer .....	2
1.1.3 Cesium-137/Barium-137 Radiochronometer .....	2
1.2 International Collaboration.....	3
2 Purpose .....	4
3 Methodology.....	5
3.1 Production of the Radiochronometer Reference Material .....	5
3.2 Procedure Methodology for Separation of Nickel in Highly Concentrated Cobalt Solution by Anion Exchange Resin.....	5
3.3 Procedure Methodology for <sup>60</sup> Co .....	6
3.4 Round Robin Inter-comparison .....	6
4 Results.....	8
4.1 Inactive Inter-comparisons .....	8
4.2 First Active Inter-comparison.....	8
4.3 Final Active Inter-comparison.....	9
5 Transition and Exploitation .....	13
6 Conclusion .....	14
References.....	15
Annex A Project Team.....	16
Annex B Project Performance Summary .....	17
Annex C Publications, Presentations, Patents.....	18
Annex D List of symbols/abbreviations/acronyms/initialisms .....	19
Annex E Reports 1-9 .....	20

## List of figures

---

Figure 1: The parent-daughter ratio provides the age of the nuclear material. An isotope ratio that may be used for dating nuclear material is referred to as a radiochronometer.....	1
Figure 2: $^{60}\text{Ni}$ concentration (ppb) determined by ICP-MS among Canadian labs relative to known $^{60}\text{Ni}$ content .....	8
Figure 3: Difference between the reported age by the round robin participants and the prepared age. All uncertainties are shown at $k=1$ . .....	9
Figure 4 Prepared $^{60}\text{Co}$ concentration compared to those reported by the round robin participants. All uncertainties are shown at $k=1$ . The uncertainty for the NRC value is smaller than the marker.....	10
Figure 5 Prepared $^{60}\text{Ni}$ concentration compared to those reported by the round robin participants. All uncertainties are shown at $k=1$ . The uncertainty for the NRC value is smaller than the marker.....	11
Figure 6 Prepared age compared to those reported by the round robin participants. All uncertainties are shown at $k=1$ . The uncertainty for the NRC value is smaller than the marker.....	12

**List of tables**

---

Table 1: Prepared  $^{60}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$  ratios ..... 7

## Acknowledgments

---

This work was supported by Defence Research and Development Canada Centre for Security Science Chemical, Biological, Radiological/Nuclear, and Explosives Research and Technology Initiative. The collaboration would also like to thank the Atomic Energy of Canada Limited (AECL) and Argonne National Laboratory (ANL) for their participation in the final round-robin inter-comparison. Finally, the collaboration would like to thank ANL for the sharing of its standard operation procedure for the cesium/barium and strontium/zirconium radiochronometers (Annex E8).



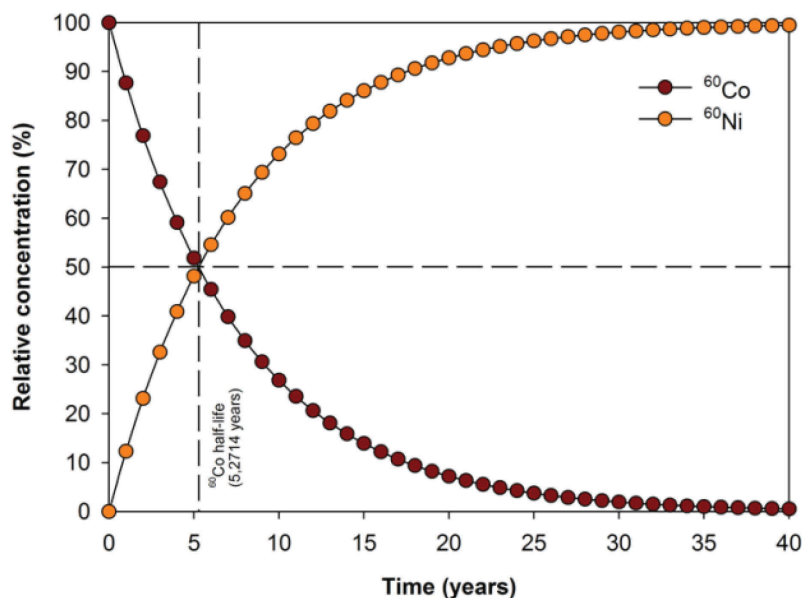


# 1 Introduction

---

Nuclear forensics is an emerging and critical field, given the threat of radiological/nuclear terrorism. The laboratories having demonstrated capabilities in the measurement of radiological/nuclear (RN) evidence must be able to deliver reproducible analytical results that can be upheld in a court of law during a criminal investigation.

An important tool and capability for nuclear forensics science is the ability to provide data on an illicit source, such as source production, date of purification or origin. Very accurate data in this area can then be coupled to other pertinent source information to allow for material attribution. The process of elucidating the date of production or purification of an interdicted illicit source is achieved through radiochronology, or the elemental ratio determination of the radioactive component and a daughter product (see Figure 1). The nuclear forensics community needs a radiochronometer reference material, which would be used to ensure measurement traceability, method validation and instrument calibration.



*Figure 1: The parent-daughter ratio provides the age of the nuclear material. An isotope ratio that may be used for dating nuclear material is referred to as a radiochronometer.*

This project aimed at addressing the lack of interoperability between laboratories in the forensics community. The focus of this collaboration was the cobalt-60/nickel-60 ( $^{60}\text{Co}/^{60}\text{Ni}$ ) radiochronometer for which a reference material and standard operating procedure were developed and validated through a series of inactive and active inter-comparison exercises. The cesium-137/barium-137 ( $^{137}\text{Cs}/^{137}\text{Ba}$ ) and strontium-90/zirconium-90 ( $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$ ) radiochronometer work was led by U.S. partners, who were able to share the standard operating procedure with the participating Canadian laboratories (Annex E8). The identified radiochronometers in this project are found in significant amounts in spent nuclear fuel and

CRTI 08-0173TD

radioactive waste. They are also common sealed sources with applications in industrial and medical radiography, sterilization, radiotherapy, and blood irradiation. Such sources are probable targets for illicit usage and malicious intent.

## **1.1 Supporting Documents**

This report draws from different documents prepared over the course of this project. The first was a literature review on cobalt/nickel and strontium/zirconium separation using complexation/extraction and ion-exchange chromatography (Annex E1), by Laval University.

### **1.1.1 Cobalt-60/Nickel-60 Radiochronometer**

Most of the ground work for the development of the  $^{60}\text{Co}/^{60}\text{Ni}$  radiochronometer was done at Laval University. This work is detailed in a M. Sc. thesis by Luc Charbonneau, entitled «Séparation et analyse du  $^{60}\text{Co}$  et du  $^{60}\text{Ni}$  par spectrométrie de masse pour la datation de sources de radiocobalt ». This document can be found in Annex E2.

The final standard operating procedure for  $^{60}\text{Co}/^{60}\text{Ni}$  radiochronometry is based on the modifications proposed by the CNSC Laboratory, such as the use of Omni-frit column and high purity acids, which made the separation of Ni from Co more consistent, can be found in Annex E3. A more detailed work instruction, developed by Laval University, is found in Annex E4.

A document, prepared by NRC, entitled “ $^{60}\text{Co}$  Radiochronometer Reference Comparison” details the preparation of the radiochronometer reference material and the final round robin inter-comparison to test the reference material and the Standard operating procedure (SOP). This document can be found in Annex E5.

Finally, a report from ANL detailing their participation in the final round robin (ANL. 11.005: Cobalt-60 Collaboration with Canada) can be found in Annex E6.

### **1.1.2 Strontium-90/Zirconium-90 Radiochronometer**

Early in the collaboration, it was decided to focus on development of the  $^{60}\text{Co}/^{60}\text{Ni}$  radiochronometer. Nevertheless, Laval University produced a SOP on the separation of stable strontium and zirconium (Annex E7). This, in combination with the age-dating reference provided by ANL (Annex E8), should serve as a template for further investigation into Sr-90/Zr-90 radiochronometer development.

### **1.1.3 Cesium-137/Barium-137 Radiochronometer**

$^{137}\text{Cs}/^{137}\text{Ba}$  radiochronometer development was led by U.S. partners. ANL provided a SOP, entitled “Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography”, for multiple radiochronometers, including  $^{137}\text{Cs}/^{137}\text{Ba}$ . The document is included in Annex E8. A peer-reviewed, scientific article which specifically addresses the  $^{137}\text{Cs}/^{137}\text{Ba}$  radiochronometer has also been published [1]. While the SOP provided by ANL describes a different methodology (based on mini-gas pressurized extraction chromatography) than that used for  $^{60}\text{Co}/^{60}\text{Ni}$ , it can nevertheless be used as a basis for further investigation into  $^{137}\text{Cs}/^{137}\text{Ba}$  radiochronometer development.

Finally, a report for Laval university involvement in the project can be found in Annex E9.

## **1.2 International Collaboration**

The initial project charter called for a close relationship between the participating Canadian and U.S. labs. During the course of this project, it became clear that international cooperation did not manifest to the extent that was originally planned. For example, Canadian participation in a U.S. lead  $^{137}\text{Cs}/^{137}\text{Ba}$  round-robin never occurred. However, the last year of the collaboration has shown strong and effective collaboration between Canadian labs and their U.S. counterparts. One of the U.S. labs (Argonne National Lab) participated in the final round robin for the testing of the Canadian developed  $^{60}\text{Co}/^{60}\text{Ni}$  reference material and SOP. Furthermore, ANL provided an SOP for radiochronometry work that encompasses the radiochronometers defined by this project (Annex E8). ANL has also provided a detailed work instruction for their  $^{60}\text{Co}/^{60}\text{Ni}$  contribution to this project (Annex E6).

## **2 Purpose**

---

The primary objective of this project was to develop and validate reference materials and procedures for Nuclear Forensics Laboratories that will ensure laboratory interoperability for the measurement of radiochronometers. The validity of these results, and hence admissibility in court, can only be established if certified reference materials are available. Additionally, certified reference materials allow scientists to devise analytical methods that can be corroborated independently. Currently, there is a global need for certified reference materials for nuclear forensics work, including those for radiochronometry

The radiochronometer reference materials investigated were  $^{60}\text{Co}/^{60}\text{Ni}$ ,  $^{137}\text{Cs}/^{137}\text{Ba}$  and  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$ . The methodologies and procedures developed in this project adhere to the stringent laboratory quality requirements needed for the admissibility of scientific evidence in a court of law for criminal investigations.

## 3 Methodology

---

### 3.1 Production of the Radiochronometer Reference Material

RMC was charged with the irradiation of pure  $^{59}\text{Co}$  foil to produce the  $^{60}\text{Co}$  material to be used by the collaboration for the development of a SOP and as test material for round-robin inter-comparisons of an age reference standard. As the project length was comparable to the half-life of the  $^{60}\text{Co}$  isotope, it would have been difficult to produce a true blind test when the laboratories essentially knew when the test material was irradiated. Two options were originally considered for creating radiochronometers of arbitrary age from the RMC material: either 1) perform one irradiation at the start of the project and a second one at the end just before the round-robin, mixing the resulting  $^{60}\text{Co}$  materials to mimic ages in the range zero to four years (roughly the duration of the project); or 2) irradiate once and create artificial samples of arbitrary ages by adding different amounts of pure  $^{60}\text{Ni}$  to the resulting  $^{60}\text{Co}$  material. The latter option was the one chosen as it promised the greatest possible range of synthetic ages for testing. The former option was retained as a fall-back in case it was not possible to develop a reliable procedure over the course of the project for spiking active  $^{60}\text{Co}$  with  $^{60}\text{Ni}$  to create  $^{60}\text{Co}$ : $^{60}\text{Ni}$  ratios of desired age.

For this project, RMC made two irradiations. The  $^{60}\text{Co}$  material from the first irradiation was used to prepare solutions for the first active-sample round-robin, while the material produced in the second irradiation in December 2012 was used for the final round-robin. Also irradiated during this second production round was a  $^{59}\text{Co}$  flux wire for producing a radiochronometer reference standard of different composition from that of the samples to be used for official round-robin testing.

Enriched  $^{60}\text{Ni}$  foil was purchased with an isotopic enrichment of 99.3% in  $^{60}\text{Ni}$ , as reported by the manufacturer. This foil was dissolved in a mixture of highly pure solutions of 1 M HCl and 1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  to produce a parent stock solution. The concentration of the  $^{60}\text{Ni}$  was determined based on the mass of the foil and confirmed by ICP-MS analysis performed by chemical metrology at NRC. In a similar fashion, the cobalt solutions, either  $^{59}\text{Co}$  or a piece of the same foil irradiated to give  $^{60}\text{Co}$  in the RMC SLOWPOKE-2 reactor, was dissolved using the same mixture of highly pure solutions of 1M HCl and 1M  $\text{H}_2\text{O}_2$  as was used in the  $^{60}\text{Ni}$  digestion. Applying heat would have increased the rate of dissolution, but this was avoided in the case of radioactive foil digestion in order to minimize potential contamination outside of the dissolution vessel. Without heating, a typical 1 cm<sup>2</sup> foil weighing approximately 0.5 g takes a day and a half to completely dissolve.

There were seven sets of mixtures produced using the unirradiated  $^{59}\text{Co}$  foils. The intent of these sets was to test the production, transportation and evaluation of the cobalt-nickel separation procedure. With the third set, the production scheme at NRC was finalised and the same procedure used for the remaining comparisons, including two comparisons with active material.

More details on the production of the reference material can be found in Annex E5.

### 3.2 Procedure Methodology for Separation of Nickel in Highly Concentrated Cobalt Solution by Anion Exchange Resin

$^{60}\text{Ni}$  content is determined by mass spectrometry. However,  $^{60}\text{Co}$  has a nuclidic mass too similar to be differentiated, and  $^{59}\text{Co}$  (natural cobalt) can form hydride species which pose the same

CRTI 08-0173TD

problem. It is therefore necessary to separate these two metals in order to quantify nickel without interference. To this end, differences in the speciation of  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  as a function of hydrochloric acid (HCl) concentration can be utilized to achieve an efficient separation. Specifically, at relatively high concentration of HCl, nickel exists as a charge-neutral species, while cobalt exists as a charge-negative species. This enables the use of anion exchange resin, which bears an immobilized, positively-charged surface. This surface electrostatically binds the cobalt species, but has no affinity for the nickel species and so it is not retained on the column. Cobalt is eluted from the column with water. The details of the experimental conditions required to achieve optimal separation and recovery can be found in the SOP located in Annex E3.

### **3.3 Procedure Methodology for $^{60}\text{Co}$**

$^{60}\text{Co}$  is characterised by two, high-yield gamma emission lines at 1173 and 1332 keV en route to decaying to stable  $^{60}\text{Ni}$ . The intensity of these lines correlates directly with the number of decay events per unit of time (activity), which can be used in turn to determine the mass of  $^{60}\text{Co}$  in the sample (represented as parts per billion). Since gamma radiation is highly penetrating, isolation of the  $^{60}\text{Co}$  is unnecessary. The correlation between line intensity and activity was simplified by supplying each of the tested labs with a  $^{60}\text{Co}$  certified reference standard of known activity. This was produced by NRC. A comparison of the (background subtracted) integrated count rate over the aforementioned spectral lines, for reference standard and unknown sample in turn, and at fixed distance and in the same geometry, yields the unknown activity. This was done in one of two ways by the participating groups. One approach was to take the ratio of count rates as described above for the unmodified reference sample and unknown sample and use that to derive the sample activity directly, assuming linearity. A more popular method was to first establish a calibration curve of count rate versus activity from samples of increasing activity created from aliquots of different amounts of reference material, and then make a linear fit to these data. The resulting fit function was then used to derive activity from count rate for the unknown samples. Regardless of how the  $^{60}\text{Co}$  activity was measured, the reported uncertainties include the uncertainty on the reference standard, the uncertainty on the count rate, and the uncertainty associated with any mass transfer steps.

### **3.4 Round Robin Inter-comparison**

Prior to the analysis of active samples containing  $^{60}\text{Co}$ , a total of seven inter-comparison exercises were conducted on inactive samples containing various concentration ratios of  $^{59}\text{Co}$  to  $^{60}\text{Ni}$ . The participating laboratories included CNSC, HC, RMC, and Laval University. These samples were prepared by NRC using parent solutions of  $^{59}\text{Co}$  and  $^{60}\text{Ni}$  that were validated for elemental composition by NRC (chemical metrology) and partners such as CNSC. These inactive exercises served to refine the cobalt-nickel separation protocol, by addressing and overcoming both expected and unanticipated issues. Consensus in the group results also validated the protocol used by NRC to prepare samples.

The first active inter-comparison included four Canadian laboratories: CNSC, HC, RMC, and Laval University. Each group was sent six unknown sample mixtures corresponding to simulated ages ranging from 2 – 34 years. The labs were sent duplicates of three different sample solutions. Note that the labs were unaware of this, and had to assume the six samples were different.

Six laboratories were included in the final inter-comparison. CNSC, HC, Laval University and RMC were the labs which participated in the collaboration to produce the SOP. AECL and ANL (U.S. lab) were added for the final comparison. They were sent the official SOP and a kit containing the resin and column casing which they would need to perform the analysis. NRC

provided all labs with a  $^{60}\text{Co}$  activity standard to aid in the determination of the activity of the unknowns. The  $^{60}\text{Co}$  activity uncertainty for the mixtures was 0.3% at  $k=1$ , and the  $^{60}\text{Ni}$  parent solution uncertainty was 3% at  $k=1$ , as determined by NRC.

For the final inter-comparison, each group was sent five unknown sample mixtures (with no duplicates) corresponding to the simulated ages given in Table 1. Mixture #1 received no  $^{60}\text{Ni}$  spike. In addition, the participating labs requested that an age reference sample be provided to serve as a quality control check on their execution of the SOP. Rather than provide the labs with an age reference produced from the same parent  $^{60}\text{Co}$  material, a second  $^{59}\text{Co}$  flux wire was irradiated by RMC, and this resultant  $^{60}\text{Co}$  source was used to prepare the age reference. This was done to avoid a potential source of bias. The age reference characteristics are also given in Table 1. NRC received the four pieces of  $^{60}\text{Co}$  foil and one piece of  $^{60}\text{Co}$  flux wire on December 3, 2012. Three of the  $^{60}\text{Co}$  foils were used to prepare the parent solution, while the flux wire was used to prepare the parent solution for the age reference sample. All mixtures were prepared within two weeks from the receipt of the material.

*Table 1: Prepared  $^{60}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$  ratios*

Mix ID	Expected $^{60}\text{Ni}$ C (ppb ng/g)	Uncertainty $^{60}\text{Ni}$ C ( $\pm$ ppb)	Expected $^{60}\text{Co}$ C (ppb ng/g)	Uncertainty $^{60}\text{Co}$ C ( $\pm$ ppb)	Sample Age (years)	Uncertainty in Age ( $\pm$ years)
1	0.056	0.001	11.164	0.033	0.0383	0.001
2	1.168	0.024	10.166	0.030	0.8270	0.016
3	5.172	0.109	11.249	0.034	2.8770	0.051
4	12.874	0.273	10.815	0.032	5.9628	0.088
5	49.565	1.054	9.325	0.028	14.0151	0.137
AR	10.725	0.258	5.178	0.016	8.5328	0.024

---

Prepared  $^{60}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$  ratios and corresponding ages for the inter-comparison unknown and age reference samples. The reference date for these samples was December 12, 2012 at 12:12:12 (EST)

## 4 Results

### 4.1 Inactive Inter-comparisons

While developing the SOP, a series of inter-comparison exercises were conducted amongst the participating Canadian labs using inactive samples (i.e. with  $^{59}\text{Co}$  instead of  $^{60}\text{Co}$ ). The results of the seventh and final such inter-comparison (Figure 2) shows that, using the developed SOP, labs were consistently able to obtain Ni concentration to within about the 20% target range.

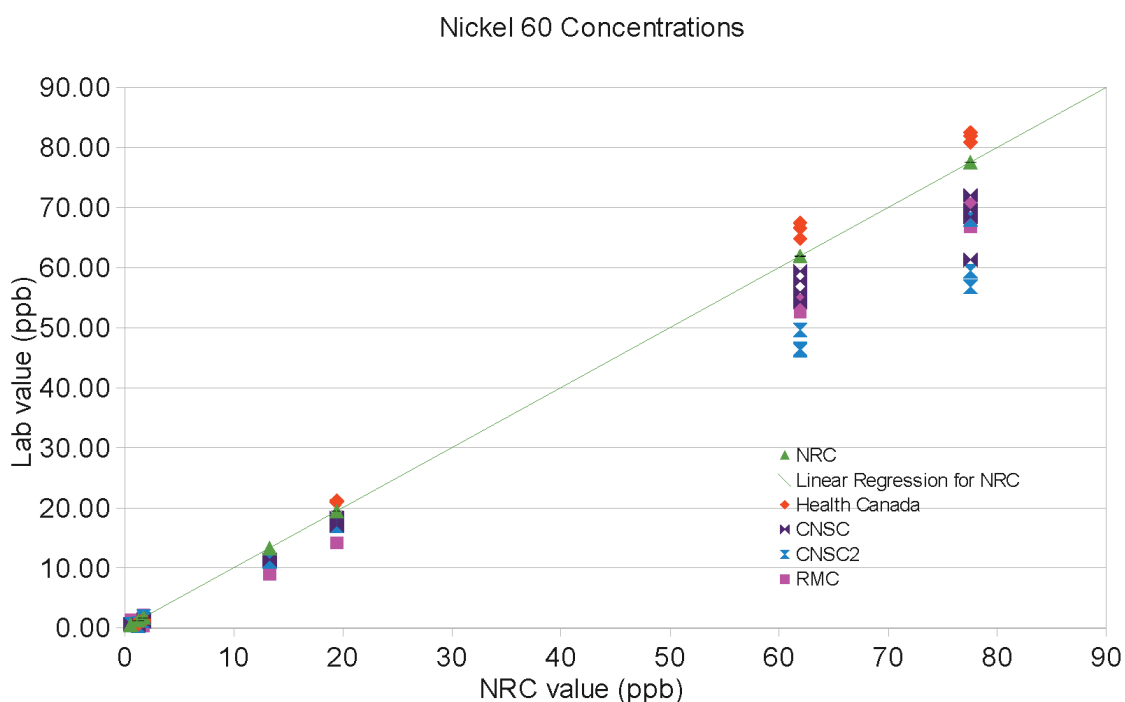


Figure 2:  $^{60}\text{Ni}$  concentration (ppb) determined by ICP-MS among Canadian labs relative to known  $^{60}\text{Ni}$  content

### 4.2 First Active Inter-comparison

The results from the first active inter-comparison (Figure 3) were very encouraging. For the samples with simulated ages ranging from 12 to 34 years, all the labs were within the set goal of  $\pm 20\%$  of the true age. The youngest simulated sample was more challenging, as evidenced by a larger variation of results, expressed relative to the true age. A more realistic threshold for this sample is  $\pm 1$  year, which all labs were able to satisfy.



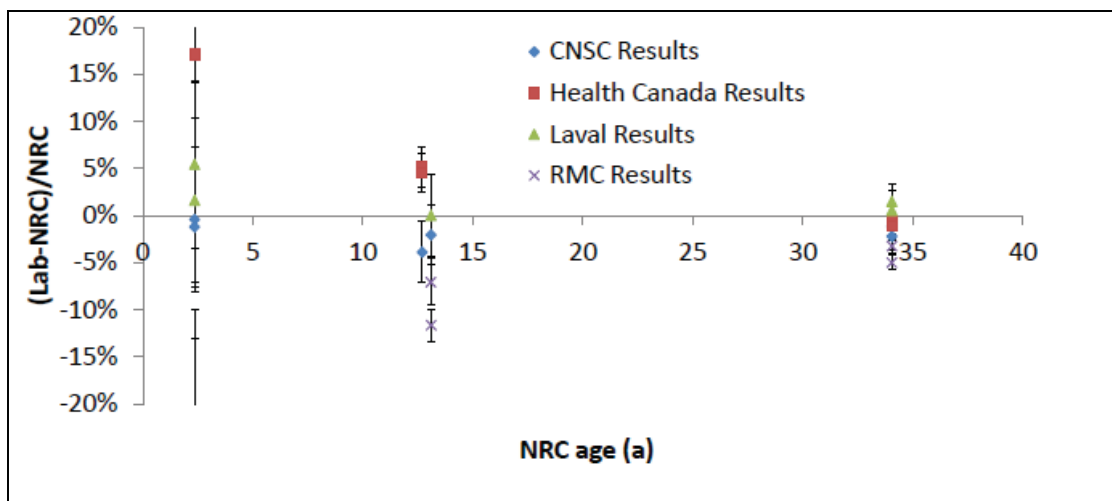


Figure 3: Difference between the reported age by the round robin participants and the prepared age. All uncertainties are shown at  $k=1$ .

### 4.3 Final Active Inter-comparison

In the course of analysis, it was consistently reported by all labs that the age reference and one of the unknown samples contained a relatively large amount of natural nickel (on a ppm scale). Since the  $^{60}\text{Ni}$  excesses being determined for age calculation were only on a ppb scale, this naturally contributed to a larger uncertainty relative to the other samples. The groups were offered another age reference sample, but only AECL took advantage of this offer.

These observations raised the issue of potential contamination during the production of the test samples. Upon examination of the NRC's procedure for sample preparation a contaminated pipette tip was deemed the most likely source of contamination as these tips were not pre-rinsed before use. This hypothesis was tested with  $^{60}\text{Ni}$  samples intentionally prepared in the same manner by NRC and measured by CNSC, but did not reproduce the effect. There were, in total, eight prior production runs of inter-comparison materials without any issues, and this fact strongly indicates that NRC's procedure is robust. Regardless, this contamination can be avoided in any future production and samples will be validated before being certified. Nevertheless, a large nickel background could be dealt with, as some groups demonstrated.

The labs were all successful in determining the  $^{60}\text{Co}$  concentrations, as shown in Figure 4. The  $^{60}\text{Ni}$  measurements were more challenging (see Figure 5). In previous inter-comparisons, it was clear that samples with ages below two years were difficult to measure within 20% of the true age. This was the case once more in this comparison, as shown in Figure 6. While the goal was set at  $\pm 20\%$  of the true age, an acceptable result would be  $\pm 1$  year for forensic purposes. Comparing the weighted average of the measured ages to that determined by NRC also indicates the difficulty in the analysis of low age samples, while the other samples are systematically high but still within the  $\pm 20\%$  goal. The range of applicability of the developed SOP should be the topic of another study. In addition, the large background  $^{60}\text{Ni}$  samples demonstrated the added challenge that would be faced in the analysis of a real field sample of  $^{60}\text{Co}$  which would be found in non-ideal formats. This is also the topic of a separate proposed study.

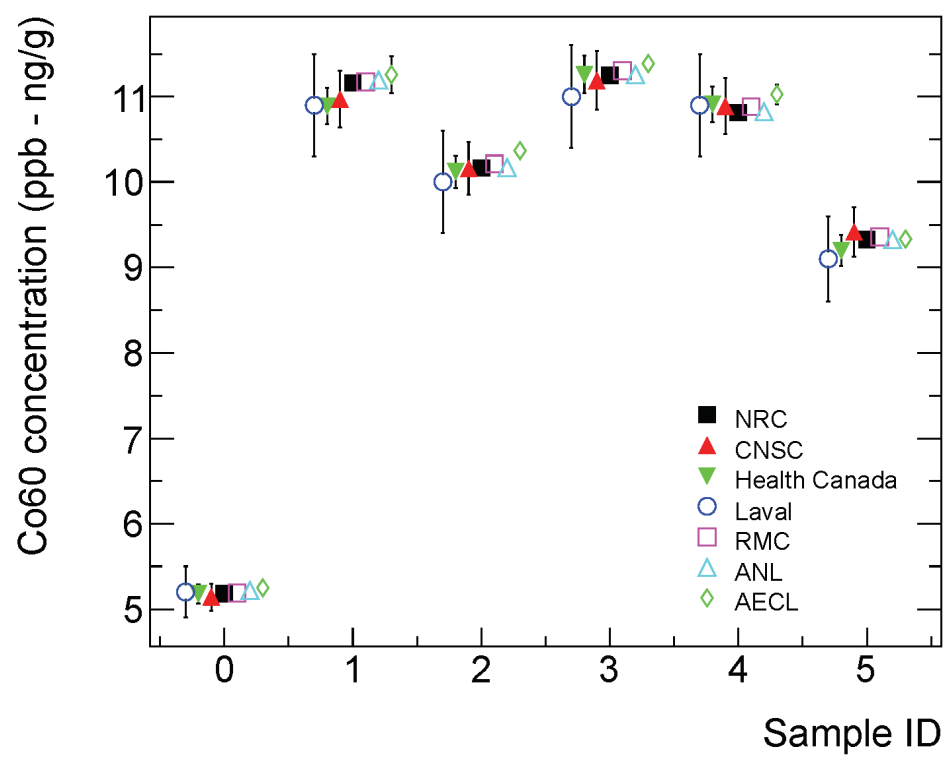


Figure 4 Prepared  $^{60}\text{Co}$  concentration compared to those reported by the round robin participants. All uncertainties are shown at  $k=1$ . The uncertainty for the NRC value is smaller than the marker.

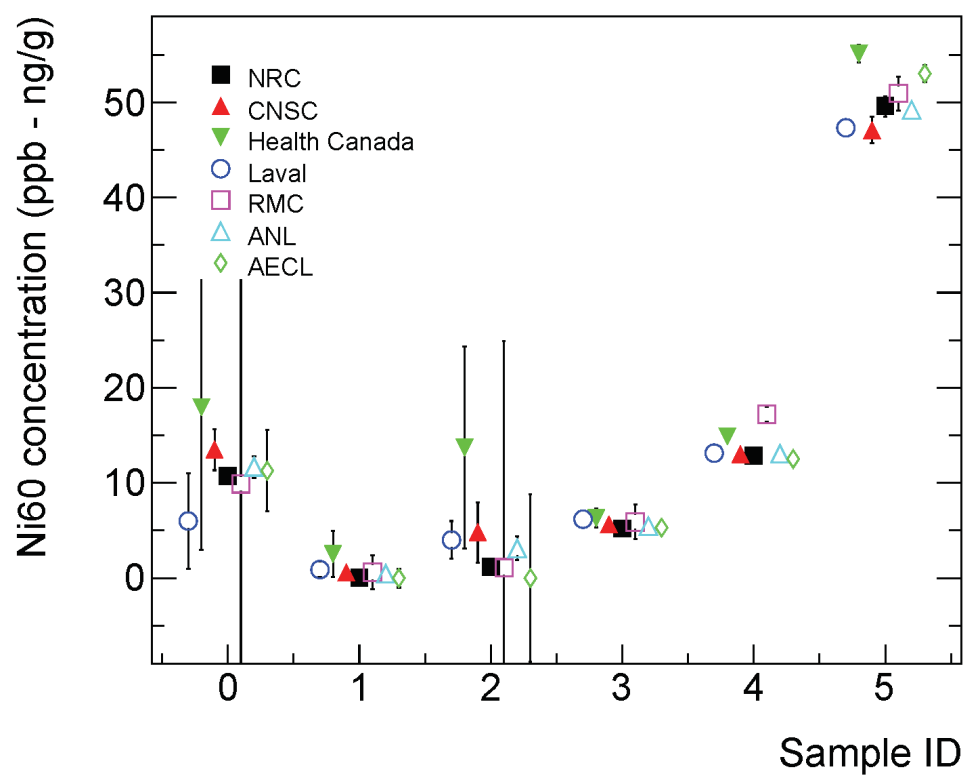


Figure 5 Prepared  $^{60}\text{Ni}$  concentration compared to those reported by the round robin participants. All uncertainties are shown at  $k=1$ . The uncertainty for the NRC value is smaller than the marker.

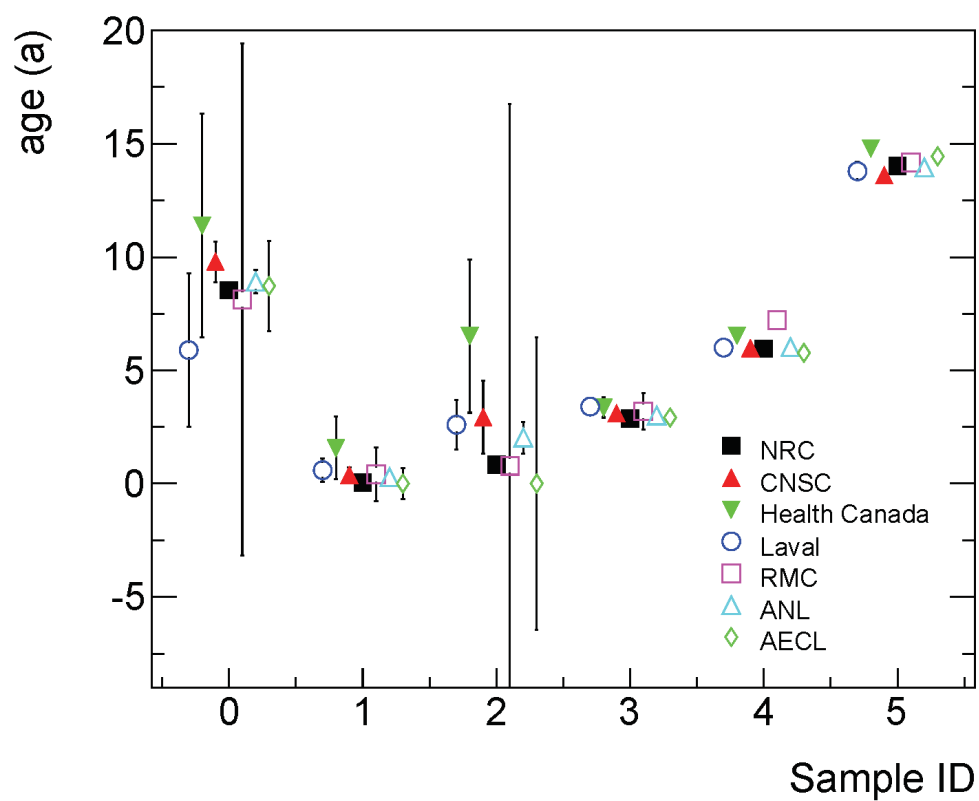


Figure 6 Prepared age compared to those reported by the round robin participants. All uncertainties are shown at  $k=1$ . The uncertainty for the NRC value is smaller than the marker.

## 5 Transition and Exploitation

---

The procedure developed during this project will be published in a peer review journal. The formal SOP will be transferred to the leader of the CSSP targeted investment, entitled “Canadian National Nuclear Forensics Capability Project” (CSSP – 2012-TI-1119), who will be responsible to maintain it and distribute it to the appropriate laboratories.

One of the most important outcomes of this work is the production of  $^{60}\text{Co}/^{60}\text{Ni}$  reference material for forensic applications. Now that the standard has been validated, it is available as a reference material from the NRC.

The expertise developed in this project will also feed into the CSSP Canadian National Nuclear Forensics Capability Project. While the present project addressed a very specific need of the forensic communities (i.e. the development of a reference material and standard operating procedure for radiochronometers), the new CSSP project takes a broader approach to the Canadian forensic capacity required for a full investigation of a nuclear security event.

### **Project Interfaces**

CSSP – 2012-TI-1119: Canadian national nuclear forensics capability project

## 6 Conclusion

---

With regard to the  $^{60}\text{Co}/^{60}\text{Ni}$  radiochronometer, a standard operating procedure (SOP) has been successfully developed and refined through a series of inactive ( $^{59}\text{Co}/^{60}\text{Ni}$ ) and active ( $^{60}\text{Co}/^{60}\text{Ni}$ ) inter-comparison exercises involving Canadian and U.S. laboratories. This SOP, through the consensus of the results obtained with it, has in turn validated the  $^{60}\text{Co}/^{60}\text{Ni}$  radiochronometer reference material and procedures developed by the National Research Council. The successful age dating of samples by laboratories not previously involved with the work, namely AECL and ANL, demonstrates conclusively that the reference material and SOP produced serve their intended purpose of ensuring laboratory interoperability.

In general, the results obtained by the participating labs for the two active sample inter-comparison exercises are within the 20% accuracy benchmark established at the outset of this project. For simulated ages less than two years and for those samples with unanticipated, high natural nickel content, this benchmark was not achieved by most labs. However, some labs were not affected to the same extent by these limitations and underscores the need for continued development.

The re-establishment of a strong partnership with U.S. nuclear forensic counterparts that was achieved during the final year of this project will be a strong asset toward continued development of our nuclear forensic capability in general. To this end, ANL has disclosed with us their detailed work instruction for age dating of radiological sources, including those containing the  $^{137}\text{Cs}/^{137}\text{Ba}$  and  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$  radiochronometers. Together with work already published by ANL regarding the  $^{137}\text{Cs}/^{137}\text{Ba}$  radiochronometer and the SOP developed by Laval University for the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$  radiochronometer, our first step toward nuclear forensic lab interoperability has been a substantial one.

## References.....

---

- [1] J Radioanal Nucl Chem (2012) 292:757–762 Microseparations of cesium and barium in glass, Jennifer L. Steeb, Carol J. Mertz , Giselle Sandi, Dean A. Bass, Donald G. Graczyk , Margaret M. Goldberg

## Annex A Project Team

---

[List the project partners, identify the champion, and lead federal department, project partners, and portfolio manager. Include name of agency, department, division, key team members by name, and where appropriate contact information, websites, etc.]

The PRC for the project consists of:

Title	Name	Phone	E-mail Address
<b>Project Champion (Chair)</b>	Brian Ahier	613-954-6647	<a href="mailto:Brian.Ahier@hc-sc.gc.ca">Brian.Ahier@hc-sc.gc.ca</a>
<b>Core Members</b>			
Project Manager	Jean-Francois Mercier	613-952-6667	<a href="mailto:jean-francois.mercier@hc-sc.gc.ca">jean-francois.mercier@hc-sc.gc.ca</a>
Portfolio Manager	Ian Summerell	613-943-2504	<a href="mailto:Ian.Summerell@drdc-rddc.gc.ca">Ian.Summerell@drdc-rddc.gc.ca</a>
NRC Management Rep.	Carl Ross	613-993-2715 ext 233	<a href="mailto:Carl.ross@nrc-cnrc.gc.ca">Carl.ross@nrc-cnrc.gc.ca</a>
RCMP Management Rep	Alain Cassista	(613) 993-0908	<a href="mailto:Alain.Cassista@rcmp-grc.gc.ca">Alain.Cassista@rcmp-grc.gc.ca</a>
RMC Representative	B.J. Fugere	613-541-6000 x3854	<a href="mailto:Fugere-J@rmc.ca">Fugere-J@rmc.ca</a>
CNSC Representative	Said Hamlat	613-947-3774	<a href="mailto:said.hamlat@cnscccsn.gc.ca">said.hamlat@cnscccsn.gc.ca</a>
Laval University Representative	Mireille Gourde	(418) 656-2131 poste 4913	<a href="mailto:mireille.gourde@vrr.ulaval.ca">mireille.gourde@vrr.ulaval.ca</a>
<b>Associate Members</b>			
Finance Officer	Aly Ghadban	613-948-4555	<a href="mailto:aly.ghadban@hc-sc.gc.ca">aly.ghadban@hc-sc.gc.ca</a>
PWGSC Lead	Olaf Verhufen	819-956-3365	<a href="mailto:Olaf.Verhufen@tpsgc-pwgsc.gc.ca">Olaf.Verhufen@tpsgc-pwgsc.gc.ca</a>



## Annex B Project Performance Summary

---

### PROJECT PERFORMANCE SUMMARY

#### Technical Performance Summary:

- Technology Readiness Level of Deliverable (TRL):
  1. 60Co/60Ni standard operating procedure (SOP) has been successfully developed and is now ready to be used.
  2. Procedures developed for the 60Co/60Ni radiochronometer reference material have been validated and reference materials are now available.
- Estimated Time to Reach TRL7 Maturity (months): Not applicable to the project.
- Advantages Over Existing/Competing Technologies : Not applicable to the project.

#### Schedule Performance Summary:

Several changes at the Project Management and Project Champion level, along with change regarding the hiring of graduate students have led to some delays. However, the schedule was successfully adapted; all the delays did not impact the successful delivery of planned outputs.

#### Cost Performance Summary:

The project cash flow occurred according to the project charter.

	<b>FY 1 (2009/2010)</b>	<b>FY 2 (2010/2011)</b>	<b>FY 3 (2011/2012)</b>	<b>FY 4 (2012/2013)</b>	<b>TOTAL</b>	<b>Ratio</b>
CSS PROGRAM (CRTI/PSTP)	171,387.50	351,250	473,613	403,750	\$ 1,400,000	0.509
In-Kind	214,750	385,250	375,250	375,250	\$ 1,350,500	0.491
Total	\$ 386,137.5	\$ 736,500	\$ 848,862.5	\$ 779,000	<b>\$ 2,750,500</b>	

## **Annex C Publications, Presentations, Patents**

---

Nuclear Forensic Lab Interoperability and Criminal Investigation, Dominic Larivière, Kathy Nielsen, Nadereh St-Amant, Slobodan Jovanovic, Patrick Saull, Raphael Galea, Kimberly Moore, Stephen Kiser, Jean-Francois Mercier, Michael Cooke. The 10th annual Public Security S&T Summer Symposium 2012: Beyond our Borders will be hosted in the National Capital Region June 11-14, 2012.

An article describing the SOP and latest round robin is in preparation.

### **Included in this Reports:**

Annex E1. Literature review on Cobalt-Nickel and Strontium-Zirconium separation using extraction and ion-exchange chromatography.

Annex E2. Luc Charbonneau's M. Sc. Thesis entitled « Séparation et analyse du  $^{60}\text{Co}$  et du  $^{60}\text{Ni}$  par spectrométrie de masse pour la datation de sources de radiocobalt ».

Annex E3. Standard operating procedure for Co-Ni radiochronometry.

Annex E4. UL: Working instruction regarding Co-Ni radiochronometry.

Annex E5. NRC:  $^{60}\text{Co}$  radiochronometer reference comparison

Annex E6. ANL: Cobalt-60 Collaboration with Canada Participation in Cobalt-60 Round Robin.

Annex E7. Standard operating procedure for Sr-Zr separation using ion-exchange chromatography.

Annex E8. ANL: Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Annex E9. Final report: Laval University involvement in CRTI Project #08-0173TD (Method Development of New Radiochronometers for Nuclear Forensics Applications)

## **Annex D List of symbols/abbreviations/acronyms/initialisms**

---

DND	Department of National Defence
OPI	Office of Primary Interest
R&D	Research & Development
NRC	National Research Council
RMC	Royal Military College
HC	Health Canada
UL	Université Laval
CNSC	Canadian Nuclear Safety Commission
AECL	Atomic Energy of Canada Limited
ANL	Argonne National Laboratory
SOP	Standard operating procedure
Ni	Nickel
Co	Cobalt
Cs	Cesium
Br	Barium
Sr	Strontium
Zr	Zirconium
RN	Radiological/nuclear
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
HCl	hydrochloric acid
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	hydrogen peroxide
KeV	kiloelectron volt
Ppm	Parts per million

## **Annex E Reports 1-9**

---

Annex E1. Literature review on Cobalt-Nickel and Strontium-Zirconium separation using extraction and ion-exchange chromatography.

Annex E2. Luc Charbonneau's M. Sc. Thesis entitled « Séparation et analyse du  $^{60}\text{Co}$  et du  $^{60}\text{Ni}$  par spectrométrie de masse pour la datation de sources de radiocobalt ».

Annex E3. Standard operating procedure for Co-Ni radiochronometry.

Annex E4. UL: Working instruction regarding Co-Ni radiochronometry.

Annex E5. NRC:  $^{60}\text{Co}$  radiochronometer reference comparison

Annex E6. ANL: Cobalt-60 Collaboration with Canada Participation in Cobalt-60 Round Robin.

Annex E7. Standard operating procedure for Sr-Zr separation using ion-exchange chromatography.

Annex E8. ANL: Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Annex E9. Final report: Laval University involvement in CRTI Project #08-0173TD (Method Development of New Radiochronometers for Nuclear Forensics Applications)

# Annex E1

Literature review on Cobalt-Nickel and Strontium-Zirconium separation using extraction and ion-exchange chromatography.

Université de Laval

***Literature review on Cobalt-Nickel and  
Strontium-Zirconium separation using  
extraction and ion-exchange  
chromatography***

Report provided to  
**Ms Sonia Johnson**  
**Radiation Protection Bureau**  
**Health Canada**

By  
**Dominic Larivière**  
**Laboratoire de Radioécologie**  
**Université Laval (LRUL)**

**January 2010**




**Laboratoire de  
Radioécologie**

***Literature review on Cobalt-Nickel and Strontium-Zirconium separation  
using extraction and ion-exchange chromatography***

**Report  
Provided to**

**Ms Sonia Johnson**

**Radiation Protection Bureau  
Health Canada**



---

**Dominic Larivière, Ph.D., chimiste  
Professeur adjoint, Département de chimie**

## **1. Introduction**

The separation process for isotopes or isobars is complex task. Techniques including industrial processes such as electrolysis, electromagnetic isotopes separation or gas centrifugation have already been applied. It is the case for the production of source isotopically enriched. While separation of isotopes of an element is performed through minuscule changes in their physical properties for enrichment, elements with overlapping isotopes, such as  $^{60}\text{Co}$  and  $^{60}\text{Ni}$  or  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{90}\text{Zr}$ , can be separated on the basis of their chemical properties.

## **2. Separation and purification of $^{60}\text{Co}$ and $^{60}\text{Ni}$**

Two ways for the separation and purification of  $^{60}\text{Co}$  and  $^{60}\text{Ni}$  have been reviewed: liquid-liquid extraction (LLE) and chromatography.

### **2.1. Liquid-liquid extraction**

The separation of cobalt from nickel could be performed by the LLE. In order to use this method, dilution of the analytes in an acid medium is required. Subsequently, an extractant is added to selectively neutralize the change of the analyte of interest. In the literature, extractants such as di(2-ethylhexyl) phosphate acid (D2EHPA), PC88, Cyanex, organophosphonic acid, sulfate solution, EDTA, imidazole have been proposed <sup>(1-11)</sup> for either cobalt and nickel extraction. To perform the extraction, an organic solvent, such as kerosene, is put in contact with the aqueous solution containing the analyte and the extractant. Based on distribution coefficient, transfer of the ion from an aqueous phase to the organic phase can occur. Synergetic chelating effects have been demonstrated for mixtures of extractants. Many parameters, including pH, temperature and the extractant concentration, will affect the distribution coefficient and consequently the extraction process. LLE has proven its efficiency in the hydrometallurgical world, where it is the method of predilection. Many authors have reported extraction yield as high as 99%. However, such yield is only achieved after multiple extractions. Other drawbacks of LLE been frequently mentioned are: time- and reagent-consuming, high-dependence on experimental conditions, inconsistent and low yield if a single extraction is performed.



Finally, this method can't be easily automated for microchemical separation which we deem inapplicable for nuclear forensic applications.

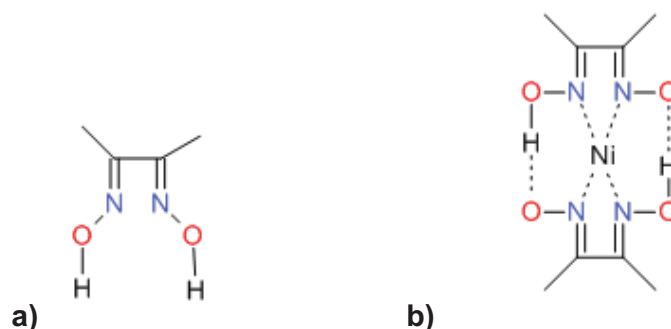
## 2.2. Chromatography

The other separation approach for the isolation of  $^{60}\text{Co}$  and  $^{60}\text{Ni}$  is the resin supported extraction or ion-exchange chromatography. While the former is based on ionic interactions (either anionic or cationic), the latter is performed with an extracting agent dissolved in a water insoluble solvent. This method is by far the simplest. It requires a good knowledge the column chemical properties, the pH of the loading and elution solution. Temperature is also a critical factor, but we believe that we can control this parameter. For a proper separation, the following parameters must be optimized: column volume, flow rate, loading, rinsing and eluting conditions. If the separation yield is not optimal, multiple-pass loading of the resin is a potential alternative.

The protocol generally consists in dissolving the sample containing Ni and Co in the appropriate acidic or basic media, conditioning the column with the appropriate solvent and adjusting the flow for the separation process. One commercially available resin that has shown promising results for radionickel analysis is the selective Ni resin (Eichrom, II) (Tab. 1). The resin is made of polymethacrylate in which dimethylglyoxime (DMG) (Fig. 1a), a very efficient chelating agent for the Ni, is dissolved via impregnation. The complex of Ni-DMG (Fig. 1b) is retained on the column resin. Other resins have been reported in the literature for the separation of  $^{60}\text{Co}$  and  $^{60}\text{Ni}$ : Dowex M4195, Purolite S985, Purolite S984 and Amberlyte IRC 748 and could serve as alternative if the Ni resin does not provide optimal results. Via a multicolumn sequence it could be possible to reach a very high purity fraction  $^{60}\text{Co}$  and  $^{60}\text{Ni}$ . The advantages of this extraction/purification approach are the possibility to perform microscale separation, obtain better yield for the purification and remove small traces of metals. Furthermore, we believed that approach can be easily automated.

**Table 1. Eichrom Ni Selective resin<sup>(22)</sup>**

Parameter	
Extractant	Dimethylglyoxime
Resin density (g mL <sup>-1</sup> )	0.25
Particle size (µm)	100-150 µm
Resin capacity (mg g <sup>-1</sup> resin)	4 mg (Ni)/ g resin
Eluting agent	0.2M ammonium citrate pH 8-9
Stripping agent	3M HNO <sub>3</sub>
Recovery yield (%)	90%
Decontamination factor for cobalt	113 000



**Figure 1. Chemical structure of a) dimethylglyoxime (DMG) and b) DMG-nickel complex.**

### 3. Separation and purification of <sup>90</sup>Sr and <sup>90</sup>Zr

The separation of <sup>90</sup>Sr and <sup>90</sup>Zr could be performed via two applicable methods: the traditional liquid-liquid extraction (LLE) or the chromatography. It is hypothesized that the separation of strontium and zirconium ions should be facilitated by the fact that these elements belong to different family of the periodic table, namely the alkaline earth elements and the transition metal.

#### 3.1 Liquid-liquid extraction

The literature provides very few information concerning <sup>90</sup>Sr and <sup>90</sup>Zr extraction methods. Some articles proposed the separation of <sup>90</sup>Sr and <sup>90</sup>Zr by using acid organophosphorous extractant<sup>(24-25)</sup>. Like the cobalt-nickel case, this approach is not going to be considered due to their complex separation parameters/optimization, the poor yield and for the difficulty to be automated.

### 3.2 Chromatography

Like in the case of cobalt-nickel separation, ion exchange chromatography is probably the most suited approach. Eichrom industry provides a selective resin for the separation of  $^{90}\text{Sr}^{(26)}$ . The resin works efficiently in acidic media. The chemical parameters of the resin are summarized below:

**Table 2. Eichrom Sr resin**

Parameter	
Extractant	1.0M 4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano 18-crown-6 (crown ether) in 1-octanol
Resin density ( $\text{g mL}^{-1}$ )	0.35
Particle size ( $\mu\text{m}$ )	100-150 $\mu\text{m}$
Eluting agent	8M $\text{HNO}_3$
Stripping agent	0.05M $\text{HNO}_3$

The literature provides one interesting article that proposes the Diphonix<sup>(27)</sup>, another resin from Eichrom, for the selective separation of Zr. Instead of operating in nitric acid, the ion exchange column is treated with sulfuric acid. This column was used for the separation of Zr from Hf. The advantages are the same as for the ion exchange chromatography of cobalt-nickel.

## Bibliography:

### Liquid-Liquid Extraction for Cobalt-Nickel:

1. Ribeiro, C. P., A. O. S. Costa, et al. (2004). "Cobalt extraction and cobalt-nickel separation from a simulated industrial leaching liquor by liquid surfactant membranes using Cyanex 302 as carrier." Journal of Membrane Science **241**(1): 45-54
2. Dimitrov, K., V. Rollet, et al. (2005). "Separation of cobalt and nickel by pertraction in a rotating film contactor using Cyanex 302 as a carrier." Separation Science and Technology **40**(10): 2111-2123
3. Darvishi, D., D. F. Haghshenas, et al. (2005). "Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA." Hydrometallurgy **77**(3-4): 227-238
4. Wang, K. Y., C. W. Niu, et al. (2001). "Separation of cobalt and nickel by non-equilibrium solvent extraction." Journal of Central South University of Technology **8**(1): 50-53
5. Sarangi, K., B. R. Reddy, et al. (1999). "Extraction studies of cobalt (II) and nickel (II) from chloride solutions using Na-cyanex 272. Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272 and their mixtures." Hydrometallurgy **52**(3): 253-265
6. Dreisinger, D. B. and W. C. Cooper (1984). The solvent-extraction separation of cobalt and nickel using 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester." Hydrometallurgy **12**(1): 1-20
7. Sharp, R. A. and G. Wilkinson (1955). "Solvent extraction separation of cobalt and nickel with thiocyanate and the preparation of nickel-free cobalt salts." Journal of the American Chemical Society **77**(24): 6519-6521
8. Rosato, L., G. B. Harris, et al. (1984). "Separation of nickel from cobalt in sulfate medium by ion-exchange." Hydrometallurgy **13**(1): 33-44
9. Zhou, T. L. and B. Pesic (1997). "A pyridine-based chelating solvent extraction system for selective extraction of nickel and cobalt." Hydrometallurgy **46**(1-2): 37-53
10. Athavale, V. T., S. V. Gulavane, et al. (1960). "Separation of microgram amounts of cobalt in nickel metal by tributyl phosphate." Analytica Chimica Acta **23**(5): 487-490.
11. Preston, J. S. (1983). "Solvent-extraction of base metals by mixtures of organophosphoric acids and non-chelating oximes." Hydrometallurgy **10**(2): 187-204.

## Ion exchange solid support chromatography for Cobalt-Nickel

12. Zainol, Z. and M. J. Nicol (2009). "Ion-exchange equilibria of Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> with iminodiacetic acid chelating resin Amberlite IRC 748." Hydrometallurgy **99**(3-4): 175-180
13. Kolodynska, D., H. Hubicka, et al. (2008). "Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions in the presence of EDTA on monodisperse anion exchangers." Desalination **227**(1-3): 150-166
14. Kolodynska, D. (2009). "Polyacrylate anion exchangers in sorption of heavy metal ions with the biodegradable complexing agent." Chemical Engineering Journal **150**(2-3): 280-288
15. Deepatana, A. and M. Valix (2006). "Recovery of nickel and cobalt from organic acid complexes: Adsorption mechanisms of metal-organic complexes onto aminophosphonate chelating resin." Journal of Hazardous Materials **137**(2): 925-933
16. Mu, F. T., Q. Jia, et al. (2008). "Extraction of cobalt(II) and nickel(II) by a solvent impregnated resin containing bis(2,4,4-trimethylpentyl)monothiophosphinic acid." Adsorption-Journal of the International Adsorption Society **14**(1): 31-36
17. Mendes, F. D. and A. H. Martins (2004). "Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins." International Journal of Mineral Processing **74**(1-4): 359-371
18. Diniz, C. V., F. M. Doyle, et al. (2002). "Effect of pH on the adsorption of selected heavy metal ions from concentrated chloride solutions by the chelating resin Dowex M-4195." Separation Science and Technology **37**(14): 3169-3185.
19. Kolodynska, D. (2009). "Polyacrylate anion exchangers in sorption of heavy metal ions with the biodegradable complexing agent." Chemical Engineering Journal **150**(2-3): 280-288
20. Chen, Z. L., Q. Sun, et al. (2008). "Speciation of metal-EDTA complexes by flow injection analysis with electrospray ionization mass spectrometry and ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry." Journal of Separation Science **31**(21): 3796-3802
21. Dewberry, R., N. Bibler, et al. (1999). "Measured <sup>63</sup>Ni contents in Savannah River Site high level waste and Defense Waste Processing Facility glass product by Ni-selective ion exchange purification and β-decay counting." Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **242**(1): 81-89
22. <http://www.eichrom.com/>

23. <http://www.purolite.com/>

#### **Liquid-Liquid Extraction for Strontium-Zirconium:**

24. Sistkova, N. V., V. Chotivka, et al. (1974). "Effect of zirconium(IV) on extraction of strontium by some acidic organophosphorus extractants." Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry **36**(5): 1135

25. Weaver, B. (1968). "Enhancement by zirconium of extraction of cations by organophosphorus acids I. Monoacidic phosphonates." Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry **30**(8): 2233

#### **Ion exchange solid support chromatography for Strontium-Zirconium**

26. Smolik, M., A. Jakóbik-Kolon, et al. (2009). "Separation of zirconium and hafnium using Diphonix<sup>®</sup> chelating ion-exchange resin." Hydrometallurgy **95**(3-4): 350

27. <http://www.eichrom.com/>

# Annex E2

Séparation et analyse du  $^{60}\text{Co}$  et du  $^{60}\text{Ni}$  par spectrométrie de masse pour la datation de sources de radiocobalt.

Luc Charbonneau's M. Sc. Thesis

Université de Laval

Luc Charbonneau

**SÉPARATION ET ANALYSE DU  $^{60}\text{CO}$  ET DU  $^{60}\text{NI}$   
PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE POUR LA  
DATATION DE SOURCES DE RADIO-COBALT**

Mémoire présenté  
à la Faculté des études supérieures et post-doctorales de l'Université Laval  
dans le cadre du programme de maîtrise en chimie  
pour l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

DÉPARTEMENT DE CHIMIE  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE GÉNIE  
UNIVERSITÉ LAVAL  
QUÉBEC

2012



**Il importe peu de savoir si l'Homme descend du singe; l'essentiel est de ne pas y remonter.**

**- Richard Wagner**

## **Avant-propos**

Je tiens surtout et en premier lieu remercier le Pr Dominic Larivière pour m'avoir accueilli, mais aussi pour sa grande patience et ses conseils (scientifiques ou de la vie en général).

Je tiens aussi à remercier les autres membres du projet; Santé Canada, le Collège Royal Militaire et le Conseil National de Recherche du Canada.

Je tiens à souligner le travail immense de M. Serge Groleau pour la partie instrumentale.

Je tiens à remercier aussi tous les membres du laboratoire passés et présents pour l'agréable compagnie tout au long de cette maîtrise : Nicolas le mélomane, Alex l'amateur de jeux vidéo, Alexandre le cinéphile, Charles et Kenny (les deux sportifs), la muse Solange, Pablo The Great, Roxanne et Azza (les stagiaires françaises), la tendre Annie, Sébastien notre étudiant non résident, la très curieuse Adriana et Marie-Ève la dame qui aime ses points.

Je souligne aussi la contribution des étudiants stagiaires grâce à leur travail rigoureux : Mathieu, Jean-Denys et Sabrina.

## Résumé

Le radio-cobalt possède de multiples applications dans des domaines tels que la médecine, l'industrie alimentaire et la recherche. Cependant, le  $^{60}\text{Co}$  pourrait être intégré à une arme de dispersion de poussières radioactives à des fins terroristes. Afin de prévenir une telle menace, il est important de développer des techniques radiochimiques permettant de faire la datation d'une source de  $^{60}\text{Co}$  et de confirmer son origine, permettant de déterminer la légalité de la source saisie.

Pour estimer l'âge d'une source, il est nécessaire de mesurer le ratio isotopique du  $^{60}\text{Co}$  avec son produit de désintégration le  $^{60}\text{Ni}$ . Étant donné que le  $^{60}\text{Ni}$  est un isotope stable, seule la spectrométrie de masse peut être utilisée (ICP-MS). Les deux isotopes possédant le même ratio  $m/z$ , une séparation de haute performance est nécessaire afin d'extraire le  $^{60}\text{Ni}$  de la matrice de radio-cobalt. Il est nécessaire de séparer une faible quantité de nickel dans une matrice très riche en cobalt. Pour effectuer cette séparation, deux approches ont été étudiées : la chromatographie de complexation et la chromatographie échangeuse d'ions. La chromatographie échangeuse d'anions est basée sur les travaux de Krauss et Moore et utilise la résine Dowex 1-X8 sous forme chlorure. L'autre technique est basée sur la complexation du nickel avec le diméthylglyoxime sur une colonne en milieu légèrement basique, celle-ci est commercialisée par la compagnie Eichrom.

De plus, une méthodologie de mise en solution a été développée afin d'éviter la contamination de la source par la couche externe faite en nickel. Finalement une analyse complète des paramètres de l'ICP-MS en utilisant deux méthodes d'injection a été effectuée afin d'évaluer les limitations instrumentales pour l'analyse isotopique du  $^{60}\text{Ni}$ .

## Abstract

Radio-cobalt sources have many applications in different fields like medicine, food industries and research. On the other hand,  $^{60}\text{Co}$  can be integrated in a radiological dispersion device for terrorist intentions. To prevent such a threat, it is important to develop radiochemical techniques able to estimate the age of an unknown source that leads to its origin and legitimize its validity.

To estimate the age of a source, it is important to measure the isotopic ratio of  $^{60}\text{Co}$  with its disintegration product; the  $^{60}\text{Ni}$ . Due the fact that the  $^{60}\text{Ni}$  is a stable isotope, only mass spectrometry (ICP-MS) can be used. These two isotopes has the same  $m/z$  ratio, so a highly efficient separation process is required for the removal of a small amount of nickel in a radio-cobalt source. To be able to do such separation, two techniques were investigated. The first technique is the anion exchange resin using the Dowex 1-X8 chloride form based on Moore and Kraus studies. The second one is the use of a complexing column provided by Eichrom. dimethylglyoxime is the complexing agent in the resin. This molecule is very selective towards nickel. The separation process occurs in slightly basic media.

Furthermore, a methodology for the digestion of the sample was developed to minimize the impact of the external shell made of nickel. Finally, a complete investigation of the ICP-MS parameters using two injection systems has been made to evaluate the limitations of the instrument.

# Table des matières

<b>Avant-propos .....</b>	<b>I</b>
<b>Résumé .....</b>	<b>II</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>III</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>VII</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>IX</b>
<b>Liste des abréviations .....</b>	<b>XI</b>
<b>Problématique .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Radio-cobalt.....</b>	<b>7</b>
1.1.) Radioactivité et $^{60}\text{Co}$ .....	7
1.1.1) Instabilité des noyaux atomiques .....	7
1.1.2) Mode de désintégration des radionucléides et désintégration du $^{60}\text{Co}$ .....	8
1.2) Radiochronométrie .....	13
1.3) Production du $^{60}\text{Co}$ .....	16
<b>Chapitre 2 : Techniques instrumentales pour la mesure du <math>^{60}\text{Co}</math> et <math>^{60}\text{Ni}</math>.....</b>	<b>18</b>
2.1) Scintillation liquide .....	18
2.2) Spectrométrie gamma .....	20
2.3) Spectrométrie de masse .....	21
2.3.2) Systèmes d'injection en spectrométrie de masse inorganique (ICP-MS).....	26
2.3.2.1) Nébuliseur concentrique pneumatique (nébuliseur de Meinhard) .....	26
2.3.2.2) Nébuliseur de type APEX .....	27
2.4) Comparaison des différentes techniques .....	28
<b>Chapitre 3 : Méthode de séparation du cobalt et du nickel.....</b>	<b>30</b>
3.1) Extraction liquide-liquide .....	31
3.2) Chromatographie d'échange ionique.....	33
3.2.1) Résines échangeuses d'ions : propriétés générales.....	33
3.2.2) Capacité .....	35
3.2.3) Pourcentage de réticulation.....	37

3.2.4) Séparation du cobalt et du nickel utilisant les résines échangeuses d'ions .....	38
3.2.4.1) Séparation du nickel et du cobalt par résine échangeuse de cations .....	38
3.2.4.2) Séparation par résine échangeuse d'anions pour le cobalt et le nickel .....	39
3.3) Chromatographie de complexation.....	41
<b>Chapitre 4 : Méthodologie .....</b>	<b>44</b>
4.1) Analyse d'un échantillon d'une source non-irradiée par spectroscopie de photoélectrons X.....	44
4.2) Analyse de la concentration d'acide chlorhydrique concentré.....	44
4.3) Préparation de l'échantillon.....	45
4.3.1) Digestion de la couche externe .....	45
4.3.2) Digestion d'un échantillon solide .....	46
4.3.2) Préparation de l'échantillon liquide.....	47
4.4) Séparation du cobalt et du nickel.....	47
4.4.1) Préparation des colonnes chromatographiques pour la séparation avec la résine échangeuse d'anions.....	47
4.4.2) Séparation avec la résine échangeuse d'anions .....	48
4.4.3) Optimisation de la séparation par résine échangeuse d'anions.....	49
4.5) Séparation par chromatographie de complexation .....	51
4.6) Analyse des échantillons par ICP-MS.....	52
4.6.1) Paramètres instrumentaux de l'ICP-MS .....	52
4.6.2) Paramètres pour l'utilisation du APEX .....	53
4.6.3) Détermination des limites de détection (LDD) et de quantification (LDQ) .....	54
4.6.4) Analyse d'une solution de nickel pour la mesure de ratio isotopique .....	54
4.6.5) Évaluation des interférences .....	55
<b>Chapitre 5 : Résultats et discussion .....</b>	<b>56</b>
5.1) Analyse XPS d'une source non irradiée .....	56
5.2) Dissolution séquentielle d'une source .....	59
5.3) Séparation du nickel et du cobalt.....	63
5.3.1) Résultats pour la séparation avec la résine échangeuse d'anions .....	63
5.3.2) Résultats pour la chromatographie de complexation avec la résine d'Eichrom .....	65
5.4) Optimisation des paramètres de séparation pour la chromatographie anionique .....	66

5.4.1) Concentration de l'acide chlorhydrique.....	67
5.4.2) Profil d'élution du nickel et du cobalt pour la séparation.....	71
5.4.3) Débit de séparation .....	73
5.4.4) Masse de résine .....	76
5.4.5) Taille des particules .....	77
5.4.6) Pourcentage de réticulation.....	78
5.4.7) Utilisation multiple de la résine .....	80
5.4.8) Facteur de décontamination du fer et du zinc .....	81
5.5) Analyse du cobalt et du nickel par spectrométrie de masse inorganique .....	82
5.5.1) Sensibilité et limite de détection et de quantification instrumentale .....	82
5.5.2) Effet de matrice .....	84
5.5.3) Ratio isotopique .....	87
5.5.4) Interférences moléculaires pour la mesure de $^{60}\text{Ni}$ , $^{61}\text{Ni}$ , $^{62}\text{Ni}$ et $^{64}\text{Ni}$ .....	89
5.6) Séparation d'échantillons inconnus et mesure du ratio isotopique .....	96
<b>Travaux futurs .....</b>	<b>99</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>100</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>101</b>

## Liste des figures

Figure 1 : Étape de production d'une source de radio-cobalt où une perte de contrôle est possible.....	3
Figure 2: Schéma de formation et de désintégration du $^{60}\text{Co}$ .....	10
Figure 3: Désintégration du $^{60}\text{Co}$ et génération du $^{60}\text{Ni}$ en fonction du temps écoulé depuis la fin de l'irradiation.....	13
Figure 4 : Représentation théorique du ratio isotopique $^{60}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$ en fonction du temps...	14
Figure 5 : Processus de détection d'une particule $\beta^-$ .....	19
Figure 6 : Structure du 2,5-diphényloxazole .....	19
Figure 7 : Disposition des tiges du quadripôle .....	23
Figure 8 : Chambre de nébulisation pneumatique.....	27
Figure 9: Système d'injection de type APEX.....	28
Figure 10 : Structure du a) D2EHPA, du b) Cyanex 272 et du c) PC-88.....	32
Figure 11: Exemples de résines échangeuses a) d'anions fortement basique, b) résines échangeuses de cation fortement acide.....	34
Figure 12: Constante d'élution en fonction de la concentration en HCl pour divers éléments .....	40
Figure 13: Structure du a) diméthylglyoxime b) et du $\text{Ni}(\text{HDMG})_2$ .....	42
Figure 14: Représentation théorique d'une coupe transversale d'une source de radio-cobalt et pourcentages atomiques obtenus par XPS pour chaque couche.....	56
Figure 15: Pourcentage de dissolution de la couche externe de nickel pour un échantillon d'une source de 100 mg dans l'acide chlorhydrique 12 M à une température 100°C en fonction du temps .....	60
Figure 16 : Montage pour la dissolution séquentielle du cylindre de radio-cobalt .....	62
Figure 17: Facteur de décontamination en fonction de la concentration en acide chlorhydrique pour la résine échangeuse d'anions Dowex 1-X8.....	69
Figure 18: Profil d'élution du nickel .....	71
Figure 19: Profil d'élution du cobalt et l'acide chlorhydrique de 4 M et de l'eau .....	72
Figure 20: Pourcentage de récupération du nickel en fonction du débit d'élution.....	74
Figure 21: Facteur de décontamination en fonction du débit d'élution.....	75
Figure 22: Pourcentage d'efficacité du facteur de décontamination en fonction du nombre d'utilisations .....	80



Figure 23: Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur la mesure des isotopes 59, 60, 61 avec nébuliseur pneumatique .....	84
Figure 24: Influence de la concentration d'acide chlorhydrique sur la mesure des isotopes 59, 60, 61 avec le désolvateur APEX .....	85
Figure 25: Influence de la concentration en acide nitrique avec le nébuliseur pneumatique et l'APEX .....	86

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Liste des isotopes communs dans la fabrication de dispositif de dispersion radiologiques .....	1
Tableau 2: Domaines Application des sources de $^{60}\text{Co}$ ainsi que leur activité typique .....	2
Tableau 3: Informations en lien avec une analyse d'une source radioactive .....	5
Tableau 4 : Techniques couramment utilisées en spectrométrie de masse .....	22
Tableau 5: Interférences moléculaires et isobariques des isotopes de cobalt et de nickel ..	25
Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques du cobalt et du nickel .....	30
Tableau 7 : Facteur de décontamination pour le cobalt et le nickel par extraction liquide-liquide : .....	32
Tableau 8 : Coefficient de sélectivité pour le nickel et le cobalt avec une résine échangeuse de cation Dowex 50W-X8 pour différents éluants .....	38
Tableau 9 : Propriétés de la résine Dowex 1X-8 .....	39
Tableau 10: Propriétés de la résine d'Eichrom pour le Ni .....	43
Tableau 11 : Conditions de séparation pour la chromatographie ionique utilisant la résine échangeuse d'anions .....	49
Tableau 12 : Conditions de séparation pour la chromatographie de complexation .....	52
Tableau 13: Paramètres de l'ICP-MS 800 MS Varian .....	53
Tableau 14: Valeurs du spectre XPS de la couche de nickel .....	57
Tableau 15: Valeurs du spectre XPS de la section de cobalt .....	58
Tableau 16: Couleur d'une solution cobalt de $10\,000\text{ mg L}^{-1}$ en fonction de la concentration en acide chlorhydrique.....	67
Tableau 17: Facteur de décontamination en fonction de la masse de résine.....	76
Tableau 18: Facteur de décontamination en fonction de la taille des particules de la résine pour une masse de 3,5 g de Dowex 1-X8.....	77
Tableau 19: Facteur de décontamination et pourcentage de réticulation de la résine .....	78
Tableau 20: Valeurs de la pente du nébuliseur pneumatique et de l'APEX .....	82
Tableau 21: Limite de détection et de quantification pour le nébuliseur pneumatique et le désolvateur APEX .....	83
Tableau 22 : Isotopes de nickel et leur abondance naturelle .....	87

Tableau 23: Valeurs des ratios isotopiques pour un temps de maintien de 50 000 $\mu$ s en ICP-MS .....	88
Tableau 24: Valeurs des ratios isotopiques avec l'APEX .....	89
Tableau 25 : Interférences du $^{60}\text{Ni}$ .....	91
Tableau 26: Interférences du $^{61}\text{Ni}$ .....	92
Tableau 27: Interférences du $^{62}\text{Ni}$ .....	93
Tableau 28: Interférences du $^{64}\text{Ni}$ .....	94
Tableau 29 : Interférences du $^{60}\text{Ni}$ et résolution en spectrométrie de masse.....	95
Tableau 30: Résultats obtenus pour la séparation .....	96
Tableau 31 : Excès isotopique en $^{60}\text{Ni}$ pour chacun des échantillons inconnus.....	97

## Liste des abréviations

$A_0$  : Activité initiale d'une source radioactive

$A(t)$  : Activité d'une source radioactive à un temps  $t$

AMS : Spectrométrie de masse par accélérateur

Barn: Unité de la section efficace d'un noyau atomique,  $10^{-24} \text{ m}^2$

BWR : Abréviation anglais pour réacteur à eau bouillante

C: Concentration

CANDU : Réacteur nucléaire canadien, Canadian Deuterium Uranium

$^{60}\text{Co}$  : Isotope radioactif du cobalt

cps : Coups par secondes

DDR: Dispositif de dispersion radiologique

DMG: Dimethylglyoxime

$\text{EnH}_2^{2+}$  : Éthylènediamine

HPGe : Abréviation anglaise pour germanium de haute pureté

HR-ICP-MS: spectrométrie de masse inorganique couplée à un plasma induit haute résolution

ICP-MS: spectrométrie de masse inorganique couplée à un plasma induit

$K_d$ : Coefficient de distribution

$\lambda$  : Constante de désintégration d'un radio-isotope

LA-ICP-MS : Spectrométrie de masse inorganique couplée à un plasma induit par ablation laser

LDD : Limite de détection

LDQ : Limite de quantification

LMFBR : abréviation anglaise pour Liquid Metal Fast Breeder Reactor

$m$  : Masse

$M_{60}$  : Masse molaire de l'isotope 60

$m/z$  : Ratio masse sur charge

$N_A$  : Nombre d'Avogadro

ND : Concentration non détectée

$\text{PhenH}_2^{2+}$  : Phenylènediamine

PWR: Abréviation anglaise pour réacteur à eau pressurisée

R: Résolution spectral en spectrométrie de masse

RMBK: Abréviation russe pour réacteur de grande puissance à tube de force

SIMS: Spectrométrie de masse des ions secondaires

t : Temps

$t_{1/2}$  : Temps de demie-vie

TIMS: Spectrométrie de masse par ionisation thermique

V : Volume

V/V : Ratio volume sur volume

XPS : Spectroscopie de photoélectrons X

## Problématique

### Potentiel terroriste :

Depuis la chute de l'Union Soviétique, la surveillance des centrales nucléaires et des centres de recherche associés au domaine du nucléaire dans des pays comme la Russie, l'Ukraine et la Biélorussie est souvent inadéquate ou voire même inexistante [1]. Ces lacunes concernant la sécurité peuvent favoriser la contrebande de matériaux radioactifs. Depuis le début des années 1990, plus de 600 cas de trafic de matériaux radioactifs ont été répertoriés. Ces radionucléides peuvent être utilisés, en autres, pour la fabrication de dispositifs de dispersion radiologique (DDR), également connus sous le nom de « bombe sale » [1-3]. Une liste de neuf radio-isotopes pouvant être une réelle menace s'ils sont utilisés pour la fabrication de DDR est énumérée dans le tableau 1 [3]:

**Tableau 1 : Liste des isotopes communs dans la fabrication de dispositif de dispersion radiologiques**

Isotope	Temps de demi-vie (ans)	Mode de désintégration
$^{241}\text{Am}$	430	$\alpha, \gamma$
$^{252}\text{Cf}$	2,6	$\alpha, \gamma$
$^{137}\text{Cs}$	30	$\beta, \gamma$
$^{60}\text{Co}$	5,7	$\beta, \gamma$
$^{192}\text{Ir}$	0,2	$\beta, \gamma$
$^{238}\text{Pu}$	88	$\alpha, \gamma$
$^{210}\text{Po}$	0,4	$\alpha, \gamma$
$^{226}\text{Ra}$	1600	$\alpha, \gamma$
$^{90}\text{Sr}$	29	$\beta, \gamma$

Comparativement aux bombes nucléaires qui sont utilisées comme arme de destruction massive, la « bombe sale » consiste tout simplement en une bombe conventionnelle dans laquelle une source radioactive est présente. Ce type de dispositif requiert une moins grande expertise pour sa fabrication qu'une bombe atomique et par conséquent elle devient plus facile à produire [1]. Jusqu'à présent aucune attaque à caractère radiologique n'est survenue, mais certains rapports d'enquêtes journalistiques sur le marché noir de radionucléides, la découverte de groupes de discussion d'organisations terroristes sur Internet et la saisie d'esquisses de « bombes sales » ont sonné l'alarme auprès des autorités sur ce danger bien réel [1-2,4].

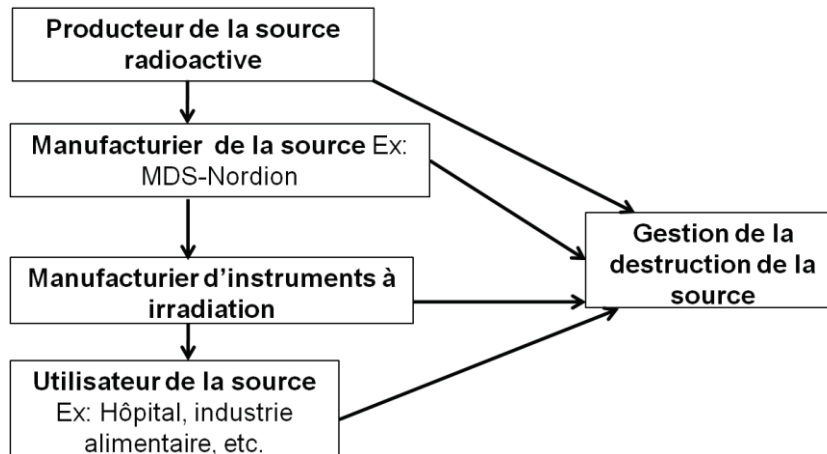
Le radio-cobalt, ou dans ce cas le  $^{60}\text{Co}$ , est utilisé dans une grande variété d'applications médicales et industrielles. Par conséquent, ce radionucléide devient intéressant pour la production de DDR. Le tableau suivant résume les différentes applications du  $^{60}\text{Co}$  ainsi que l'ordre de grandeur de l'activité typiquement émise par une source [5]:

**Tableau 2: Domaines d'applications des sources de  $^{60}\text{Co}$  ainsi que leur activité typique**

<b>Applications</b>	<b>Activité (Bq)</b>
Irradiateur industriel ou médical	$10^{12}$
Radiothérapie	$10^9$
Radiographie médicale ou industrielle	$10^6$ - $10^{12}$
Calibration d'instrument	$10^6$

L'activité radiologique de ces sources varie entre  $10^6$  et  $10^{12}$  Bq (désintégration par seconde) et est ajustée selon l'application. Des millions de sources ont été produites pour

les besoins de la médecine et de l'industrie dont celles-ci sont présentement en circulation dans le monde [6]. De l'usine de production de ses sources jusqu'à l'utilisateur, le radio-cobalt transite par différentes étapes présentées à la figure 1 :



**Figure 1 : Étape de production d'une source de radio-cobalt où une perte de contrôle est possible**

Pour chaque transfert de la source, un risque de perte de contrôle de la source existe. Le suivi inadéquat de la gestion du cycle de vie du radio-cobalt génère parfois des sources dites orphelines qui pourraient être volées et utilisées dans une DDR [5]. Un exemple récent de cette problématique des sources orphelines est l'accident de Goiânia au Brésil où une source de radiocésium a été volée dans un hôpital abandonné. Bien qu'aucune explosion n'a été observée reliée à cet événement, la dispersion dans l'air des poussières de radiocésium ont contaminé un large périmètre et causé la mort de 4 personnes et l'exposition de 200 personnes [7]. Cet exemple montre les conséquences et l'importance du point de vue sanitaire et de remédiations associées à l'exposition non contrôlée d'une source radioactive.



Bien qu'aucune bombe au radio-cobalt n'ait été utilisée à ce jour, certains modèles ont été développés afin d'estimer les répercussions d'une telle attaque. Sur la base de ces modélisations, l'impact sur la population civile après l'explosion a été évalué et l'évacuation de la zone autour du site de l'explosion a été fixée à 2 km de rayon [7]. En plus de l'effet de panique que provoquerait un tel événement, les personnes exposées aux poussières radioactives seraient sujettes à des risques plus élevés de développer un cancer. Des études estiment qu'une personne sur cent développera un cancer dû à l'inhalation des poussières radioactives ou directement à l'irradiation directe par la source de radio-cobalt dans le périmètre de 2 km [2,5,8]. De plus, la décontamination du site représente un défi onéreux, car l'impact économique de la décontamination d'une zone contaminée au  $^{60}\text{Co}$  se chiffre dans l'ordre de plusieurs milliards de dollars [2,5].

Ainsi, la grande disponibilité du radio-cobalt, la forte radioactivité de ces sources pour les applications médicales et industrielles, le manque de sécurité dans la gestion des sources radioactives et l'existence de sources orphelines font en sorte que ce radio-isotope devient un choix de première classe pour la fabrication de « bombes sales ». De plus, le  $^{60}\text{Co}$  est un radio-isotope très important au Canada puisque 80% de la production mondiale lui revient [9]. Afin d'éviter un scénario des catastrophes employant un DDR, les services policiers et frontaliers sont munis de détecteurs  $\gamma$  qui permettent l'identification de toutes sources de  $^{60}\text{Co}$  en transit sur le territoire et sa confiscation si son propriétaire ne possède pas toutes les certifications et permis nécessaires. Lors d'une perquisition, un long processus d'identification de la source par des méthodes de caractérisation chimique et physique serait effectué afin de déterminer son origine et éventuellement de permettre l'attribution à une organisation spécifique. Il est donc important de mettre en place des méthodes radio-judiciaires efficaces et précises pouvant être utilisables dans un tel scénario.

L'analyse d'une source de radio-cobalt doit répondre aux questions suivantes:

- Quelle est l'origine de cette source?

- Comment cette source est arrivée jusqu'ici?
- Quelles personnes sont impliquées dans le processus?
- Est-ce que la possession de la source est légale ou non?

### **Analyse judiciaire:**

Des analyses médico-légales de la source peuvent déterminer l'implication d'une personne ou une origine géographique. Des indices comme des empreintes digitales, des poils, des fibres, du pollen ou de l'ADN peuvent aider à déterminer le parcours de la source, ainsi que les personnes impliquées. Cette étape donne une perspective plus complète à l'étude.

Cependant, l'identification de la source requiert des analyses physico-chimiques poussées. Ces éléments d'analyse peuvent indiquer la date de production, le type de réacteur utilisé ou encore l'origine géographique de la source. Le tableau 3 résume les paramètres qui peuvent être obtenu lors de la saisie pour l'analyse d'une source [10-12]:

**Tableau 3: Informations en lien avec une analyse d'une source radioactive**

<b>Paramètre</b>	<b>Information</b>	<b>Méthode analytique</b>
Âge	Date de production	Spectrométrie de masse inorganique
Apparence	Poudre ou cylindre	Microscopie optique
Microstructure	Procédé de production	Microscopie électronique
Ratio $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$	Origine géographique	TIMS, SIMS
Dimension de l'échantillon	Type de réacteur	Verrier
Métaux traces	Type de réacteur	ICP-MS

### **Âge de la source :**

Parmi tous les paramètres énumérés dans le tableau 3, la dimension de la source ainsi que son âge sont ceux qui fournissent les informations les plus critiques puisque divers

organismes de régulation de sources nucléaires maintiennent des bases de données contenant ce type d'information. Dans le cas où la source ne serait pas saisie avant la détonation, l'information concernant la géométrie de la source serait perdue et par conséquent la datation de la source deviendrait un paramètre encore plus critique. L'âge d'une source de  $^{60}\text{Co}$  est évalué en effectuant une analyse radio-chronométrique qui consiste à mettre en corrélation son activité radiologique avec son produit de désintégration, qui est le  $^{60}\text{Ni}$ . En déterminant avec précision le rapport  $^{60}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$ , il est possible de déterminer l'âge et ainsi trouver ultimement l'origine de la source.

Bien que jusqu'à présent aucune analyse radio-chronométrique n'a été rapportée sur le radio-cobalt, l'utilisation d'approche radio-chronométrique est fréquemment utilisée dans d'autres disciplines scientifiques afin de déterminer l'âge d'un matériau. Par exemple, la datation au  $^{14}\text{C}$  permet d'estimer l'âge d'objets de nature biologique, alors que les couples  $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ , ou  $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ca}$  sont couramment utilisés dans le cadre de datation géologique [1,13].

Le but de ce projet est de développer une méthodologie analytique qui permettra d'évaluer la teneur en  $^{60}\text{Co}$  et en  $^{60}\text{Ni}$  dans une source de radio-cobalt. Pour ce faire, la méthode de préparation et de mise en solution des échantillons, la séparation des analytes d'intérêt ainsi que leurs mesures ont été investigués.

## Chapitre 1 : Radio-cobalt

Ce chapitre débute en effectuant un bref survol des notions permettant d'expliquer la stabilité des noyaux atomiques, ainsi que les différents modes de désintégration pour les noyaux instables. Via ces explications, le processus de désintégration du  $^{60}\text{Co}$  est présenté afin d'expliquer le lien de celui-ci avec son produit de désintégration, le  $^{60}\text{Ni}$ . De plus, un modèle mathématique est développé en dérivant les équations de la radioactivité afin d'établir l'âge d'une source inconnue de radio-cobalt en se basant seulement sur le ratio des concentrations de  $^{60}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$ . Finalement, ce chapitre conclura en présentant la production du radio-cobalt à grande échelle dans les centrales nucléaires.

### 1.1.) Radioactivité et $^{60}\text{Co}$

#### 1.1.1) Instabilité des noyaux atomiques

La radioactivité d'un isotope est causée par l'instabilité du noyau. Chaque isotope possède un ratio de neutrons et de protons qui lui est propre. Le rôle des neutrons dans le noyau est de maintenir une certaine cohésion dans celui-ci en minimisant les répulsions coulombiennes proton-proton. La proportion des neutrons et des protons des atomes légers est de 1:1<sup>(13)</sup>. Cependant pour les noyaux plus lourds, le nombre de protons devient plus important, ce qui résulte en une augmentation des interactions coulombiennes répulsives des protons à l'intérieur du noyau. Pour maintenir la cohésion du noyau, un nombre de neutrons plus élevé est donc nécessaire.

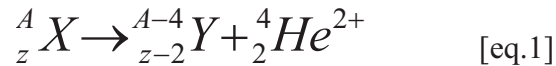
Le nombre de protons et de neutrons dans le noyau permet de déterminer la stabilité de l'isotope. Dans la nature, 60% des isotopes stables possèdent un nombre pair de neutrons et un nombre pair de protons. Les autres isotopes, dont le nombre nucléons (somme des protons et neutrons) est impair, sont classés dans deux catégories dont le premier type est protons pairs – neutrons impairs et l'autre type protons impairs – neutrons pairs. Les

isotopes dont le nombre de protons et de neutrons est impair sont considérés instables. Par contre, il existe 5 exceptions. Il s'agit du  $^2\text{H}$ ,  $^6\text{Li}$ ,  $^{10}\text{B}$ ,  $^{14}\text{N}$  et  $^{50}\text{V}$  [13].

Tout comme les électrons, occupent des niveaux d'énergie. De plus, ceux-ci auront tendance à se placer en paires et en spins inverses avant d'occuper une couche d'énergie supérieure. Le cobalt naturel, dont le seul isotope est le  $^{59}\text{Co}$ , possède 27 protons et 32 neutrons, ces derniers étant placés en paires. La stabilité du  $^{59}\text{Co}$  est de type impair – pair. Lorsqu'un neutron est absorbé par le noyau de  $^{59}\text{Co}$ , ce dernier occupera un niveau d'énergie des neutrons supérieur puisque tous les autres niveaux sont remplis, menant à un système impair-impair moins stable et de plus haute énergie. Afin de retourner à un état fondamental plus stable, il émettra de la radiation ionisante et un réarrangement nucléaire se produira. Les développements en physique nucléaire ont permis de mieux comprendre les processus impliqués dans ce type de réarrangement [13].

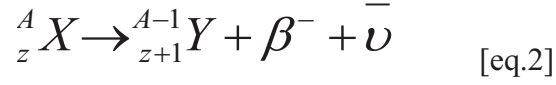
### 1.1.2) Mode de désintégration des radionucléides et désintégration du $^{60}\text{Co}$

Il existe différents modes de réarrangement nucléaire menant à des niveaux d'énergie plus stables. Ces réarrangements produisent des particules ionisantes de diverses natures. La désintégration alpha correspond à l'émission d'un noyau d'hélium ionisé,  $\text{He}^{2+}$ . Cette particule possède une très grande énergie, généralement de l'ordre de plusieurs MeV. L'équation 1 représente le réarrangement nucléaire de la désintégration  $\alpha$ .



La désintégration  $\beta^-$  résulte de l'émission d'un électron. En plus de l'émission de particules  $\beta^-$ , le radionucléide émet des antineutrinos afin de répondre aux lois quantiques sur la

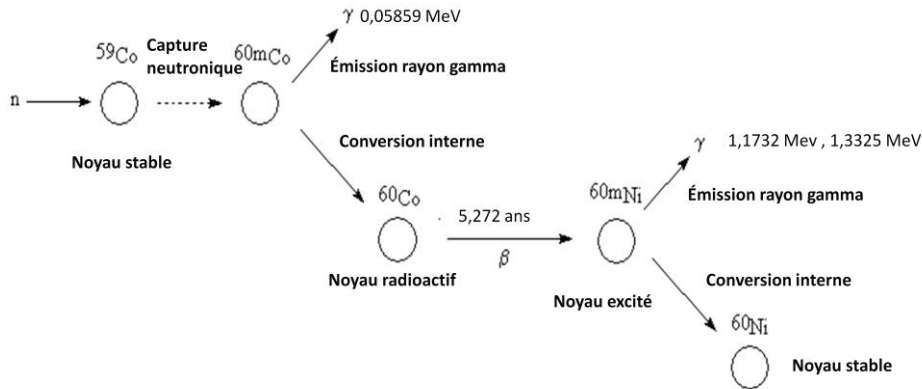
conservation du spin [13]. L'équation 2 montre la désintégration  $\beta^-$  et l'émission de l'antineutrino  $\bar{\nu}$ :



L'énergie de la particule  $\beta$  est généralement moindre que celle de la particule  $\alpha$ , de l'ordre du keV-MeV.

Le rayon  $\gamma$  correspond à l'émission d'un rayonnement électromagnétique provenant de la désexcitation du noyau atomique suite à l'émission d'une particule  $\alpha$  ou  $\beta^-$ . Le noyau effectue ainsi une conversion de l'énergie en radiation ionisante afin de revenir dans un état d'énergie plus fondamental [13].

Le  ${}^{60}\text{Co}$  est un émetteur de particules  $\beta^-$  et de rayons  $\gamma$ . La figure 2 présente le diagramme de la formation du  ${}^{60}\text{Co}$  par capture neutronique ainsi que le mode de désintégration de ce dernier [14] :



**Figure 2: Schéma de formation et de désintégration du  $^{60}\text{Co}$**

Lorsque le noyau du  $^{59}\text{Co}$  absorbe un neutron, il se convertit initialement en  $^{60\text{m}}\text{Co}$  qui correspond à un état métastable. Afin de revenir à l'état fondamental du  $^{60}\text{Co}$ , le  $^{60\text{m}}\text{Co}$  effectue une conversion radiative et il y a émission d'un rayonnement  $\gamma$  ayant une énergie de 0,05859 MeV. Le  $^{60}\text{Co}$  dans son état fondamental se réarrange pour devenir du  $^{60\text{m}}\text{Ni}$  par l'émission d'une particule  $\beta^-$  ayant une énergie de 0,31 MeV. Cette voie de désintégration est nettement favorisée et correspond à 99,88% de toutes les désintégrations du  $^{60}\text{Co}$ . Une autre voie de désintégration produit également une particule  $\beta^-$  mais de plus haute énergie (1,48 MeV). Le temps de demi-vie, c'est-à-dire le temps nécessaire pour que la source perde 50 % de son activité initiale pour la désintégration du  $^{60}\text{Co}$ , est de 5,272 ans. Le réarrangement nucléaire du  $^{60\text{m}}\text{Ni}$  émet deux rayons  $\gamma$ . Le premier est d'énergie à égale 1,17 MeV dont son temps de demi-vie est de 0,30 ps et le second a une énergie égale à 1,33 MeV et son temps de demi-vie est de 0,72 ps. Le  $^{60}\text{Ni}$  n'émet aucune radiation ionisante, puis que ce dernier est stable. La chaîne de désintégration se termine donc par le  $^{60}\text{Ni}$  [14].

### 1.1.3) Relation entre la désintégration du $^{60}\text{Co}$ et la génération du $^{60}\text{Ni}$

Il est possible de déterminer mathématiquement la concentration en  $^{60}\text{Ni}$  provenant de la désintégration du  $^{60}\text{Co}$ . Il est nécessaire d'utiliser la loi de désintégration afin de démontrer la corrélation entre le  $^{60}\text{Co}$  et le  $^{60}\text{Ni}$  [13]:

$$A(t) = A_o e^{-\lambda t} \quad [\text{eq.3}]$$

Le paramètre  $A(t)$  de l'équation 3 correspond à l'activité de la source à n'importe quel moment. Le paramètre  $A_o$  correspond à l'activité initiale de la source, qui est une valeur de référence. La variable  $t$  correspond au temps écoulé depuis la fin de l'irradiation donc à l'âge de la source. La constante de désintégration est représentée par  $\lambda$  dont la valeur pour le  $^{60}\text{Co}$  est de  $0,132 \text{ an}^{-1}$ . La constante de désintégration est en lien avec le temps de demi-vie (5,237 ans) par l'équation 4 [13] :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda} \quad [\text{eq.4}]$$

Dans le but de déterminer la quantité de  $^{60}\text{Ni}$  produit par la désintégration du  $^{60}\text{Co}$ , il est impératif de connaître le nombre d'atomes de  $^{60}\text{Co}$  qui subiront un réarrangement nucléaire. La conversion entre l'activité de la source (Bq) et la masse (g) est possible à l'aide de l'équation 5 :

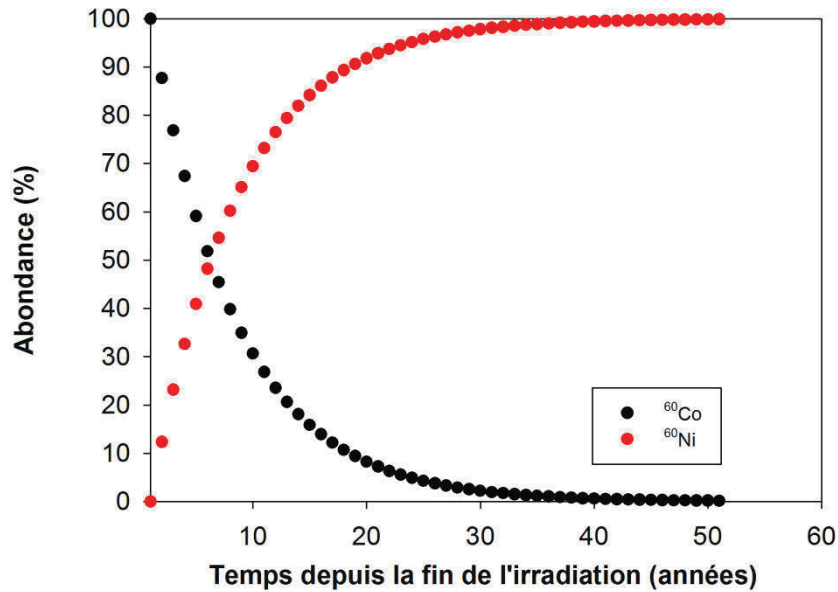
$$m_{^{60}\text{Co}} = \frac{A_o e^{-\lambda t} \times M_{60}}{\lambda \times N_A} \quad [\text{eq.5}]$$



À partir de l'équation 5, il est possible de calculer la masse de  $^{60}\text{Co}$  présent dans une source irradiée. Par exemple, une source ayant une activité de  $1 \times 10^9 \text{ Bq}$  correspond à une masse de  $23,9 \mu\text{g}$  de radio-cobalt. Pour une source de  $6,5 \text{ g}$  de  $\text{CoO}$ , la concentration en  $^{60}\text{Co}$  correspond à  $4,68 \mu\text{g g}^{-1}$ . Théoriquement, si la source ne contient pas à l'origine du nickel, le  $^{60}\text{Ni}$  sera donc absent. Puisque chaque atome de  $^{60}\text{Co}$  se désintègre en  $^{60}\text{Ni}$ , il existe un lien direct entre le nombre d'atomes de  $^{60}\text{Co}$  et de  $^{60}\text{Ni}$ . La présence de  $^{60}\text{Ni}$  dans l'échantillon provient de la différence entre l'activité initiale de la source et une activité connue à un moment quelconque. En se basant sur l'équation 5, la relation mathématique présentée par l'équation 6 détermine la masse de  $^{60}\text{Ni}$  en tenant compte de l'activité du  $^{60}\text{Co}$  à n'importe quel moment :

$$m_{^{60}\text{Ni}} = \frac{A_o(1 - e^{-\lambda t}) \times M_{60}}{\lambda \times N_A} \quad [\text{eq.6}]$$

En prenant en considération ces deux isotopes dans le matériau radioactif, il devient évident que le ratio  $^{60}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$  permet de déterminer le temps écoulé depuis la fin de l'irradiation, comme présenté à la figure 3 :



**Figure 3: Désintégration du <sup>60</sup>Co et génération du <sup>60</sup>Ni en fonction du temps écoulé depuis la fin de l'irradiation**

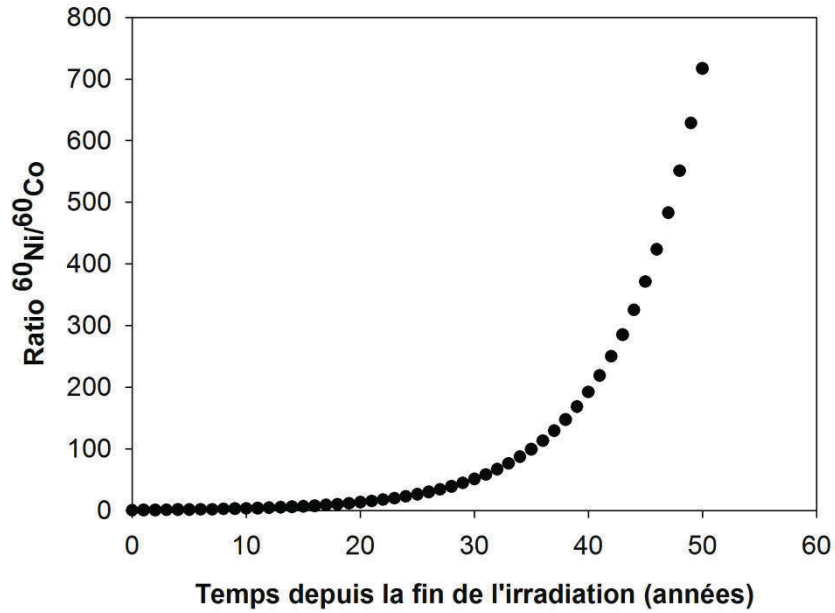
Le graphique montre que l'abondance de <sup>60</sup>Co dans une source diminue avec le temps et que l'abondance du <sup>60</sup>Ni augmente. Au temps de demi-vie, soit après 5,237 ans, l'abondance en <sup>60</sup>Ni et en radio-cobalt sont égales. En général, une source est considérée comme inactive après 10 demi-vies [1,13]. Pour le radio-cobalt ceci représente à un âge d'environ 52 ans.

## 1.2) Radiochronométrie

La loi de désintégration permet de mettre en lien l'activité d'une source de radio-cobalt et l'âge de celle-ci. L'âge d'une source de radio-cobalt est estimé en utilisant l'équation 7:

$$t = \ln\left(\frac{A(t)}{A_o}\right) * \frac{1}{\lambda} \quad [\text{eq.7}]$$

En réalité lorsqu'il s'agit d'une source inconnue, il est impossible de connaître l'activité initiale de la source. Par contre il est possible de démontrer mathématiquement que le ratio isotopique  $^{60}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$  est dépendant seulement du temps. La figure 4 montre la relation entre le ratio isotopique  $^{60}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$  en fonction du temps :



**Figure 4 : Représentation théorique du ratio isotopique  $^{60}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$  en fonction du temps**

Dans la situation où la source ne contient pas de nickel au départ, l'ordonnée à l'origine correspond à 0. En combinant l'équation 5 et l'équation 6, l'équation du ratio  $^{60}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$  est développée :

$$\frac{^{60}\text{Ni}}{^{60}\text{Co}} = e^{\lambda t} - 1 \quad [\text{eq.8}]$$

L'équation 8 démontre que le ratio isotopique  $^{60}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$  ne dépend pas de l'activité initiale. La combinaison des équations 7 et 8 entraîne l'équation 9 qui permet de déterminer l'âge d'une source :

$$t = \ln\left(\frac{^{60}\text{Ni}}{^{60}\text{Co}} + 1\right) * \frac{t_{1/2}}{\ln(2)} \quad [\text{eq.9}]$$

Par contre, l'équation 9 représente une situation improbable puisqu'il existe toujours des impuretés de nickel dans la source, ce qui entraîne que l'ordonnée à l'origine de la figure 4 n'est plus nulle. Il faut donc recourir à d'autres techniques permettant de corriger la présence de ces impuretés.

Le bilan sur la teneur en  $^{60}\text{Ni}$  sera la concentration provenant de l'impureté avant l'irradiation de la source à laquelle s'ajoute la fraction provenant de la désintégration du  $^{60}\text{Co}$ . À partir de l'équation 8 et de la concentration initiale en  $^{60}\text{Ni}$  ( $^{60}\text{Ni}_o$ ), il est possible de développer l'équation 10 qui permet de calculer la teneur concentration totale de  $^{60}\text{Ni}$  dans la source :

$$^{60}\text{Ni} = ^{60}\text{Ni}_o + ^{60}\text{Co}(e^{\lambda t} - 1) \quad [\text{eq.10}]$$

Cependant cette équation pose un problème puisque  $^{60}\text{Ni}_o$  et le temps (t) sont inconnus et l'équation 10 ne peut s'appliquer concrètement. Afin de discriminer la concentration de  $^{60}\text{Ni}$  provenant de l'impureté d'avec le  $^{60}\text{Ni}$  provenant du  $^{60}\text{Co}$ , le calcul des ratios isotopiques avec les isotopes stables non radiogéniques est requis. La concentration totale de ces isotopes dans la source devrait rester, par hypothèse, fixe dans le temps. L'équation

11 montre une modification de l'équation 10 en tenant compte du  $^{61}\text{Ni}$  pour la détermination de la concentration du  $^{60}\text{Ni}$  provenant de l'activité radiologique du  $^{60}\text{Co}$  :

$$^{60}\text{Ni}/^{61}\text{Ni} = ^{60}\text{Ni}_o/^{61}\text{Ni} + ^{60}\text{Co}/^{61}\text{Ni}(e^{\lambda t} - 1) \quad [\text{eq.11}]$$

Le ratio  $^{60}\text{Ni}/^{61}\text{Ni}$  correspond au ratio isotopique naturel du nickel entre l'isotope 60 et l'isotope 61, et l'abondance de ce dernier ne fluctuera pas, car aucune activité radiologique de la source ne change la teneur en cet isotope. Un graphique est tracé mettant en relation le ratio  $^{60}\text{Ni}/^{61}\text{Ni}$  et le ratio  $^{60}\text{Co}/^{61}\text{Ni}$  qui correspond à une relation linéaire et ce graphique permet d'estimer l'âge de la source. L'équation 11 est inspirée d'un modèle mathématique pour la datation géologique basé sur le ratio isotopique  $^{40}\text{Ca}/^{40}\text{Ar}$  [13].

Pour être en mesure d'appliquer l'équation 11, il est nécessaire de mesurer avec exactitude la concentration pour l'isotope de  $^{60}\text{Ni}$  ainsi que la teneur des autres isotopes ( $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{61}\text{Ni}$ ,  $^{62}\text{Ni}$  et  $^{64}\text{Ni}$ ) considérés comme stables et présents dans la source. Il est donc crucial d'utiliser des instruments de haute sensibilité et de haute précision afin de pouvoir détecter et quantifier leur présence. Le chapitre suivant discutera des différentes techniques analytiques possibles pour mesurer le  $^{60}\text{Co}$  et le  $^{60}\text{Ni}$  dans la source.

### 1.3) Production du $^{60}\text{Co}$

Il existe différentes configurations de réacteurs nucléaires dans le monde : le BWR (Boiling Water Reactor), PWR (Pressured Water Reactor), LMFBR (Liquid Metal Fast Breeder Reactor) et RBMK (Pressure Tube Boiling Water Reactor) en sont des exemples<sup>(13)</sup>. Chacun de ces réacteurs possède son propre système de refroidisseur et de régulateur d'énergie [13]. Au Canada, la totalité des réacteurs en opération est de type CANDU (Canada Deuterium Uranium), qui utilise de l'eau deutérée et de l'uranium non

enrichi. Des barres de contrôle ou de compensation sont nécessaires afin de réguler le flux de neutrons et éviter la sucriticalité du réacteur. Ces barres de contrôle utilisent des absorbants neutroniques. Il existe différents types d'absorbants par exemple l'acide borique, les carbures de bore ainsi que différents types de céramiques utilisant les métaux comme le dysprosium, le samarium, l'euporium, l'erbium, le hafnium ou le cadmium, ou même des alliages faits en chrome-nickel-titane, c'est-à-dire des matériaux ayant une section efficace élevée [15]. La section efficace est la probabilité d'un noyau à absorber un neutron et l'unité de cette probabilité est le barn ( $10^{-24} \text{ cm}^2$ ) [13].

Pour produire le cobalt radioactif dans les réacteurs CANDU, du cobalt est utilisé afin de réguler le flux de neutrons. Le cobalt, sous la forme  $\text{CoO}$ , est introduit dans les tiges de contrôle du réacteur. La pureté du cobalt introduit est de 99,98 % et il contient environ 0,01% d'impureté de nickel [16]. Un grand niveau de pureté est requis afin d'éviter l'activation neutronique de plusieurs éléments dans la source. Il existe trois types de neutrons lors de la fission nucléaire; les neutrons rapides avec une énergie cinétique d'au moins 0,1 MeV, les neutrons épithermaux avec une énergie cinétique se situant entre 1 eV à  $10^5$  eV et les neutrons lents, ou neutrons thermiques avec une énergie cinétique égale ou inférieure à 1 eV [13]. Ce sont les interactions entre le cobalt et ces derniers qui sont à l'origine de la production du  $^{60}\text{Co}$ . Les neutrons rapides, à cause de leur vitesse, n'ont pas assez d'interaction avec le noyau de cobalt pour être absorbés.

Le flux de neutrons nécessaire pour activer une source de  $^{59}\text{Co}$  dans un réacteur CANDU se situe entre  $1,2 \times 10^{14}$  et  $2,0 \times 10^{14}$  neutrons  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . L'étendue de cette plage s'explique par le positionnement de la tige dans le réacteur [8]. La section efficace, ou section transversale, pour l'absorption de neutrons par le cobalt naturel est de 37,09 barns [16]. Basé sur les valeurs du flux de neutrons ainsi que la section efficace du  $^{59}\text{Co}$ , il est possible de calculer le temps de résidence dans le réacteur de type CANDU pour la production d'une source de  $^{60}\text{Co}$  ayant une activité de l'ordre de plusieurs GBq. Ce temps de résidence correspond à une durée d'environ deux ans [17].

## Chapitre 2 : Techniques instrumentales pour la mesure du $^{60}\text{Co}$ et $^{60}\text{Ni}$

Pour être en mesure de déterminer la quantité de nickel dans une source de radio-cobalt, il est important de choisir la méthode analytique la plus appropriée. Il est nécessaire que cette méthode d'analyse soit capable d'analyser de très faibles concentrations de l'isotope  $^{60}\text{Ni}$  provenant de la désintégration du  $^{60}\text{Co}$ . L'oxyde de cobalt qui est utilisé pour fabriquer les sources de radio-cobalt est pur à 99,98%, mais contient malgré tout de faibles quantités de nickel naturel comme impureté. Il faut corriger la présence de traces de nickel, qui à l'état naturel est constitué de 26,10 % de  $^{60}\text{Ni}$ . Il sera donc nécessaire de mesurer les ratios isotopiques  $^{60}\text{Ni}/^{61}\text{Ni}$  et  $^{60}\text{Ni}/^{62}\text{Ni}$  afin de soustraire la contribution de ces impuretés pour évaluer précisément la concentration de  $^{60}\text{Ni}$  provenant de la désintégration du  $^{60}\text{Co}$ . La méthode analytique devra donc être capable d'analyser les différents isotopes de nickel. Dans le cas du  $^{60}\text{Co}$ , sa nature radioactive permet l'utilisation de différentes approches radiométriques pour déterminer son activité et ainsi le doser. Les prochaines sections décriront les techniques analytiques possibles pour la détection du  $^{60}\text{Co}$  et du  $^{60}\text{Ni}$ .

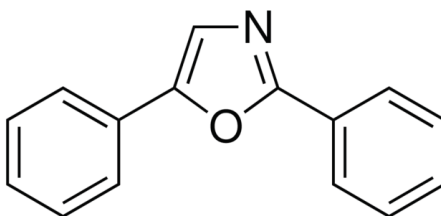
### 2.1) Scintillation liquide

Le  $^{60}\text{Co}$  peut être mesuré par son émission des particules  $\beta^-$  (émission d'électrons) ayant une énergie de 0,31 et de 1,48 MeV à l'aide de la scintillation liquide. Une partie de l'énergie cinétique provenant de la particule chargée émise par le radio-cobalt est convertie en énergie de fluorescence lorsque cette dernière entre en contact avec le scintillant [18]. La particule  $\beta^-$  interagit avec le solvant afin que celui-ci passe d'un état fondamental à un état d'énergie plus élevée. Le solvant, par désexcitation, transfère son énergie au scintillant qui passe ainsi d'un état fondamental à un état de plus haute énergie. Finalement, le scintillant passe de son état de plus haute énergie à un état fondamental par l'émission de fluorescence. La figure 5 représente le mécanisme simplifié du transfert de la particule  $\beta^-$  au scintillant :



**Figure 5 : Processus de détection d'une particule  $\beta^-$**

Pour effectuer une analyse par scintillation liquide, il est nécessaire que l'échantillon soit sous forme liquide. L'échantillon est placé dans un cocktail à scintillation. Ce cocktail peut être du toluène, du xylène ou un mélange de solvants organiques. Le scintillant pour la détection des particules  $\beta^-$  peut être l'anthracène, le phénanthrène ou un mélange de molécules aromatiques [5]. Certains critères doivent être pris en compte pour effectuer une bonne détection en scintillation liquide. Il faut d'abord qu'il y ait une forte probabilité d'absorption entre le radionucléide et le scintillant. La haute densité des scintillateurs liquides permet de respecter ce critère. De plus, il est nécessaire que le scintillant soit transparent à sa propre émission. Finalement, il est nécessaire que l'énergie lumineuse émise par le scintillant soit dans la région sensible du photomultiplicateur [13]. Un des cocktails à scintillation employés pour la scintillation liquide du  $^{60}\text{Co}$  est le 2,5-diphényloxazole, qui joue le rôle du scintillant et dont la structure est présentée à la figure 6, dans un mélange éthanol-toluène [19].



**Figure 6 : Structure du 2,5-diphényloxazole**

L'analyse d'une source de radio-cobalt par scintillation liquide nécessite que l'échantillon soit sous forme liquide et que celui-ci soit compatible avec la matrice organique afin de



pouvoir optimiser le transfert de la particule  $\beta^-$  avec le solvant comme représenté à la figure 5. Le spectre d'énergie de la particule  $\beta^-$  obtenu par la scintillation liquide ne présente pas de pic discret, mais un continuum énergétique causé par l'émission de l'antineutrino par le  $^{60}\text{Co}$ . La valeur de l'énergie maximale représente l'énergie de l'émission de la particule  $\beta^-$  par le  $^{60}\text{Co}$  sur un spectre de scintillation liquide. Finalement, la faible résolution de cette technique ne permet pas de discriminer avec précision le  $^{60}\text{Co}$  de possibles interférences présentes dans l'échantillon et il est donc nécessaire d'effectuer une séparation de ceux-ci afin de limiter leur impact sur l'analyse. Par exemple, il est possible de citer l'analyse du  $^{55}\text{Fe}$  et du  $^{63}\text{Ni}$  par scintillation liquide. L'isotope  $^{63}\text{Ni}$  interfère sur la mesure du  $^{55}\text{Fe}$  et requiert la séparation de ces deux isotopes pour être en mesure de bien les analyser [20].

## 2.2) Spectrométrie gamma

La spectrométrie  $\gamma$  est une technique analytique mettant en lien l'intensité des rayons  $\gamma$  de la source avec le courant électrique produit afin de déterminer la concentration de l'élément radioactif dans l'échantillon. Cette technique nécessite l'utilisation d'un semi-conducteur, généralement du germanium de haute pureté (HPGe) à basse température [13]. Le semi-conducteur est caractérisé par deux bandes quantiques; la bande de valence et la bande de conduction. La technique repose sur l'excitation du semi-conducteur par le rayonnement  $\gamma$  de l'échantillon. Les électrons sont excités et ceux-ci se retrouvent dans la bande de conduction. Dans la bande de valence, il y a donc une formation de trous dont la charge est positive. Une différence de potentiel est appliquée et ainsi les électrons de la bande de valence et les trous migrent vers leurs bornes respectives dont la charge est opposée <sup>(18)</sup>. Le courant est créé par la migration des électrons et des trous et celui-ci est proportionnel à l'intensité du rayon  $\gamma$  de l'échantillon [13]. L'avantage que cette technique procure est que l'échantillon peut être liquide ou solide. Il n'est donc pas nécessaire d'effectuer une préparation de l'échantillon afin d'effectuer une analyse en spectrométrie  $\gamma$ .

Un des principaux problèmes de la spectrométrie  $\gamma$  est le temps mort du détecteur qui correspond au temps écoulé entre la mesure de deux événements. Lors d'analyses de sources de hautes activités, la perte d'événement lors du comptage devient donc importante et nécessite une correction. Cette correction requiert de connaître le temps mort du détecteur ainsi que de savoir si ce dernier est le type paralysable ou non-paralysable afin d'attribuer la bonne activité à source de  $^{60}\text{Co}$ .

D'autres paramètres sont à considérer pour une analyse par spectrométrie  $\gamma$ . Ces paramètres sont la géométrie du détecteur, la coïncidence, le bruit de fond élevé dans certaines analyses et l'interférence de rayons cosmiques. De plus, il faut que le matériau du détecteur utilisé ait une bonne production de trous et d'électrons par unité d'énergie. Finalement, il faut s'assurer que le détecteur soit le plus pur possible puisque les impuretés font varier les niveaux d'énergie de la bande de valence et de conductance [18]. En conclusion il est important de mentionner que cette méthode ne permet pas de mesurer les différents isotopes du nickel puisque ceux-ci n'émettent aucune radiation.

### **2.3) Spectrométrie de masse**

La spectrométrie de masse inorganique est fortement utilisée pour déterminer la concentration d'échantillons à l'état de trace ou d'ultra-trace, mais également dans le domaine de l'analyse isotopique [21-23]. Les différentes approches spectrométriques et leurs performances analytiques sont résumées dans le tableau 4 [21-23]:

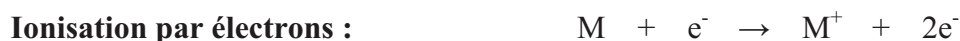
**Tableau 4 : Techniques couramment utilisées en spectrométrie de masse**

<b>Méthode</b>	<b>Limite de détection (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>Domaine d'applications</b>	<b>Limitation de la méthode</b>
Spectrométrie de masse par ionisation thermique (TIMS)	0,000005–0,1	Analyse isotopique	Analyse multiélémentaire difficile
Spectrométrie de masse par ionisation secondaire (SIMS)	0,001–1	Analyse de surfaces	Grande variation dans les limites de détections Effet de matrice
Spectrométrie de masse inorganique couplée à un plasma induit et ablation laser (LA-ICP-MS)	0,0005–0,5	Analyse isotopique Analyse à l'état de traces ou ultratraces Ionisation d'un solide pour introduction	Problème avec des matrices hétérogènes
Spectrométrie de masse inorganique couplée à un plasma induit (ICP-MS)	0,0001–0,1	Analyse isotopique Analyse à l'état de traces ou ultratraces	Effet de matrice
Spectrométrie de masse par accélérateur (AMS)	0,000001- $10^4$ - $10^6$ atomes	Analyse de ratios isotopiques de haute précision	-

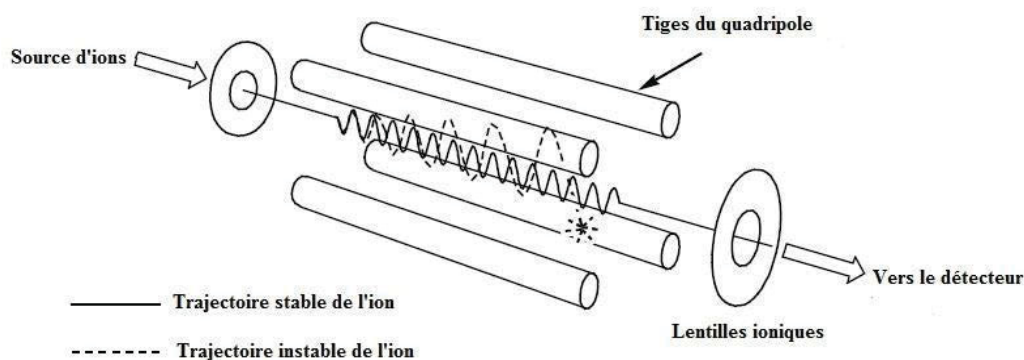
Toutes ces techniques ont en commun la formation d'ions ainsi que la séparation des masses sur la base du ratio masse sur charge ( $m/z$ ) ainsi que la détection des ions une fois séparés [21]. Dans le cadre de ce mémoire, l'accent sera surtout mis sur la spectrométrie de masse inorganique couplée à un plasma induit (ICP-MS). Les avantages de cette technique sont l'injection simple, la cadence analytique élevée, la mesure des différents isotopes ainsi que leurs ratios isotopiques et la possibilité d'automatisation de l'analyse [22].

Pour être capable d'analyser les isotopes présents dans un échantillon par ICP-MS, il est nécessaire de mettre en solution les éléments d'intérêt. Par la suite, l'échantillon est injecté

en passant par un système de nébulisation. L'ionisation des éléments, représentés par M, se fait à l'aide d'un plasma d'argon dont la température se situe entre 6000 et 8000 K. Ceux-ci sont ionisés dans le plasma via les réactions suivantes [21]:



Suite à l'étape d'ionisation, les ions sont introduits dans une zone de pression réduite via deux cônes, faits en nickel ou en platine, et ensuite ceux-ci sont accélérés. Après leur accélération, ceux-ci sont acheminés au quadripôle. Le quadripôle est l'élément clé qui permet la séparation avant la détection des éléments et de leurs différents isotopes. Le quadripôle est formé de quatre tiges métalliques, généralement en molybdène, de forme cylindrique ou hyperbolique et dont deux d'entre elles possèdent un potentiel électromagnétique positif et les deux autres un potentiel électromagnétique négatif.



**Figure 7 : Disposition des tiges du quadripôle [21]**

L'élément ionisé traverse le quadripôle en oscillant entre les tiges jusqu'au détecteur. Basé sur les équations de Mathieu, l'ion ayant un rapport  $m/z$  se trouvant dans la zone de

stabilité créée par les tiges du quadripôle oscillera jusqu'au détecteur [21]. Cette trajectoire stable de l'ion est illustrée à la figure 7 en trait continu. Il est nécessaire que le potentiel électromagnétique soit contrôlé, car il est possible que la trajectoire de l'ion devienne instable. La trajectoire instable d'un ion est représentée par le trait pointillé à la figure 7. L'ion ayant une oscillation trop grande sort de la zone de stabilité et percute ainsi une tige du quadripôle négativement chargé et ainsi ce dernier n'est pas détecté [21].

En spectrométrie de masse, il peut se former certaines interférences pouvant nuire grandement l'identification de la valeur du rapport  $m/z$  étudié. Il existe deux classes d'interférences en spectrométrie de masse : les interférences moléculaires, ou polyatomiques, et les interférences isobariques [22-23]. Les interférences moléculaires sont formées par la combinaison de deux ou plusieurs atomes présents dans la solution soit avec l'argon ou soit avec d'autres éléments présents dans l'échantillon [22-23]. Ces derniers entrent en collision entre eux et forment un adduit chargé positivement dont le ratio  $m/z$  correspond à l'isotope d'intérêt. Les interférences isobariques, quant à elles, réfèrent au fait que deux isotopes ont la même masse atomique. Dans le cadre de ce mémoire, le  $^{60}\text{Co}$  est une interférence isobarique pour la détermination du  $^{60}\text{Ni}$  en spectrométrie de masse. Le tableau suivant résume les principales interférences isobariques et moléculaires pour le cobalt (59 et 60) et ainsi que pour les isotopes naturels du nickel dont ceux-ci sont résumés au tableau 5 [24].

**Tableau 5: Interférences moléculaires et isobariques des isotopes de cobalt et de nickel**

Isotope	Interférences Moléculaires	Interférences Isobarique
$^{58}\text{Ni}$	$^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}^+, ^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+, ^{40}\text{Ca}^{18}\text{O}^+, ^{40}\text{Ca}^{17}\text{O}^1\text{H}^+, ^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}^+, ^{29}\text{Si}_2^+, ^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}^1\text{H}^+, ^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}^+$	$^{58}\text{Fe}$
$^{59}\text{Co}$	$^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+, ^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{24}\text{Mg}^{35}\text{Cl}^+, ^{36}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+, ^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^1\text{H}^+, ^{40}\text{Ar}^{19}\text{F}^+$	-
$^{60}\text{Co}$	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+, ^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}^+, ^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	$^{60}\text{Ni}$
$^{60}\text{Ni}$	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+, ^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}^+, ^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	$^{60}\text{Co}$
$^{61}\text{Ni}$	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	-
$^{62}\text{Ni}$	$^{46}\text{Ca}^{16}\text{O}^+, ^{23}\text{Na}^{39}\text{K}^+$	-
$^{64}\text{Ni}$	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+, ^{32}\text{S}_2^+$	$^{64}\text{Zn}$

Les interférents de type hydrure sont formés par l'interaction d'un atome H avec l'argon, dont la forme est  $\text{ArH}^+$ , ou avec un métal présent dans l'échantillon et dont la forme est de  $\text{MH}^+$  [22-23]. Dans le cadre de l'analyse isotopique du nickel, comme la concentration du cobalt dans la solution est très élevée, le risque de formation de l'hydrure  $^{59}\text{Co}^1\text{H}^+$  devient un paramètre non négligeable, car son rapport m/z est de 60. Puisque la formation d'hydrure est associée à la présence de molécules d'eau atomisées dans le plasma, l'approche utilisée pour l'injection de l'échantillon dans le plasma influence

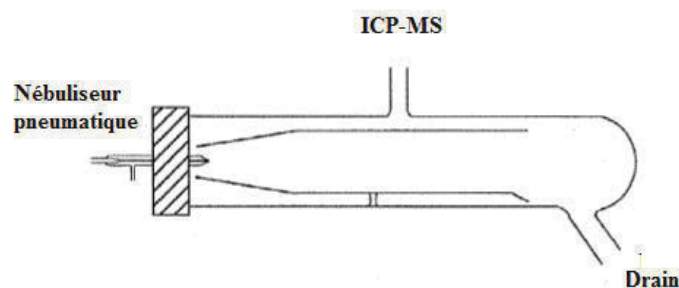
considérablement la formation d'adduits. Pour être en mesure de restreindre le phénomène d'adduits, il est nécessaire d'utiliser une technique d'injection capable de limiter la présence de molécules d'eau est nécessaire

### **2.3.2) Systèmes d'injection en spectrométrie de masse inorganique (ICP-MS)**

Comme mentionné précédemment, le système d'injection de l'échantillon peut amener la formation d'interférences moléculaires [22-23]. Le nébuliseur pneumatique concentrique, système couramment utilisé, ne permet pas de réduire la formation d'ions moléculaires <sup>(22,23)</sup>. Afin d'éviter ce problème, différentes techniques permettent de minimiser la formation de ces interférents. Des techniques telles que le nébuliseur ultrasonique ou le désolvateur peuvent réduire la formation des ions moléculaires en éliminant l'eau de la matrice et ainsi augmenter la sensibilité analytique [22-23]. Dans le cadre de ce projet, l'approche par désolvatation avec un système APEX a été choisie et comparée avec le nébuliseur concentrique pneumatique afin d'étudier l'impact de la technique d'injection de l'échantillon sur la formation des interférents.

#### **2.3.2.1) Nébuliseur concentrique pneumatique (nébuliseur de Meinhard)**

Le type de nébuliseur le plus couramment utilisé est le nébuliseur pneumatique, parfois appelé le nébuliseur de Meinhard [23]. Un certain volume d'échantillon est prélevé et acheminé au nébuliseur grâce à une pompe péristaltique. L'échantillon est transformé en aérosol et une partie des fines gouttelettes est condensée dans la chambre de condensation afin que la taille de celles-ci soit la plus homogène possible [21]. Finalement l'argon achemine les gouttelettes non condensées vers le plasma d'argon [21]. La figure 12 représente la chambre de nébulisation :



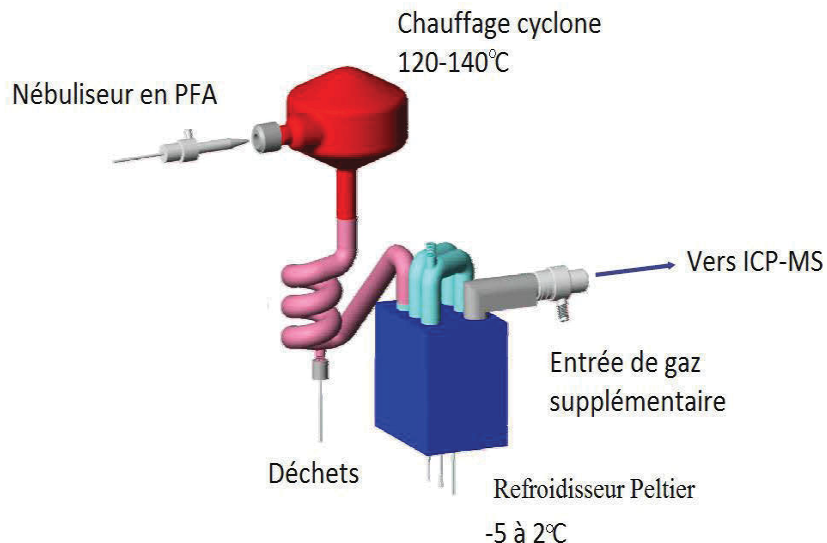
**Figure 8 : Chambre de nébulisation pneumatique [21]**

Cette technique d'injection est simple et nécessite un petit volume d'échantillon dont le débit est de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . Cependant cette technique ne permet pas de réduire la formation des hydrures puis que ce système n'effectue pas une désolvatation de l'échantillon analysé.

#### **2.3.2.2) Nébuliseur de type APEX**

Le système de nébuliseur APEX est un système d'injection capable d'éliminer une grande partie de la matrice, qui est souvent la source d'hydroxydes ou d'hydrures pouvant nuire à la mesure du  $m/z$ . L'échantillon liquide est d'abord nébulisé et ensuite entre dans l'unité de chauffe cyclone, dont la température varie entre  $120$  et  $140^{\circ}\text{C}$ . Cette étape permet d'évaporer une grande partie de la matrice, et puis celle-ci est refroidie et condensée entre à une température se situant entre  $-5$  à  $2^{\circ}\text{C}$  dans le refroidisseur Peltier. Finalement, l'échantillon est acheminé jusqu'au plasma grâce au flux d'argon présent dans le système. La figure 9 montre un schéma du système d'injection de l'APEX :





**Figure 9: Système d'injection de type APEX**

Le débit de ce type de nébuliseur peut varier de 50 à 400  $\mu\text{l min}^{-1}$ . Cette méthode d'injection permet d'augmenter la sensibilité analytique et a démontré son efficacité à minimiser la formation d'interférences moléculaires dans le plasma. Larivière *et coll.* ont réussi à démontrer qu'ils obtenaient une meilleure sensibilité comparativement à la technique par nébuliseur de Meinhard pour la mesure du radium [25].

#### **2.4) Comparaison des différentes techniques**

Comme les sources de radio-cobalt sont d'origine inconnue, la scintillation liquide n'est pas la méthode la plus appropriée. De plus, la résolution spectrale n'est pas optimale, il serait donc nécessaire de séparer les radionucléides pouvant causer des interférences sur l'estimation de l'énergie maximale lors du comptage. La mise en solution pour être compatible avec le cocktail à scintillation est aussi un inconvénient majeur. En spectrométrie  $\gamma$ , l'échantillon peut être directement analysé sans que celui-ci n'ait subi de modification. De plus, le spectre présente des pics discrets, provenant de l'émission des rayons  $\gamma$  de 1,33 et 1,17 MeV du radio-cobalt, plutôt qu'un continuum qui permet de

faciliter le calcul de l'activité radiologique de la source. Cependant comme les sources sont très actives, il est important d'apporter des corrections dues au temps mort du détecteur. Ces deux méthodes sont cependant inappropriées pour la mesure des isotopes du nickel, car ceux-ci sont stables et n'émettent pas de particules  $\beta^-$  ou de rayons  $\gamma$ . Il faut donc utiliser une méthode adaptée pour effectuer une analyse isotopique et cette méthode est la spectrométrie de masse couplée à un plasma induit.

La spectrométrie de masse inorganique (ICP-MS) est une technique d'analyse qui permet de mesurer de faibles teneurs en métaux pouvant aller jusqu'au  $\text{ng L}^{-1}$ , mais aussi de mesurer les différents isotopes présents dans l'échantillon avec une grande rapidité. Cependant, la présence d'interférences isobariques et moléculaires nuit à la détermination des différents isotopes du nickel et ceux-ci doivent être séparés afin de limiter l'impact sur la mesure.

### Chapitre 3 : Méthode de séparation du cobalt et du nickel

Pour être en mesure d'estimer l'âge et ainsi déterminer l'origine d'une source de radio-cobalt, il est important de mettre en corrélation les concentrations de  $^{60}\text{Co}$  et  $^{60}\text{Ni}$  présentes dans l'échantillon. Comme expliqué dans le chapitre précédent, la présence de l'isotope  $^{60}\text{Co}$  ainsi que la probabilité de la formation d'hydrure  $^{59}\text{Co}^1\text{H}^+$  viennent nuire à la mesure du  $^{60}\text{Ni}$  pour la détermination de l'âge de la source et par conséquent une séparation chimique est nécessaire afin de minimiser l'impact du cobalt ( $^{59}\text{Co}^1\text{H}^+$  et  $^{60}\text{Co}$ ) sur la mesure par ICP-MS du  $^{60}\text{Ni}$ . Par contre la séparation de ces deux éléments est un défi de taille puisque leurs propriétés physico-chimiques sont très similaires présentées au tableau 6 [26-28]:

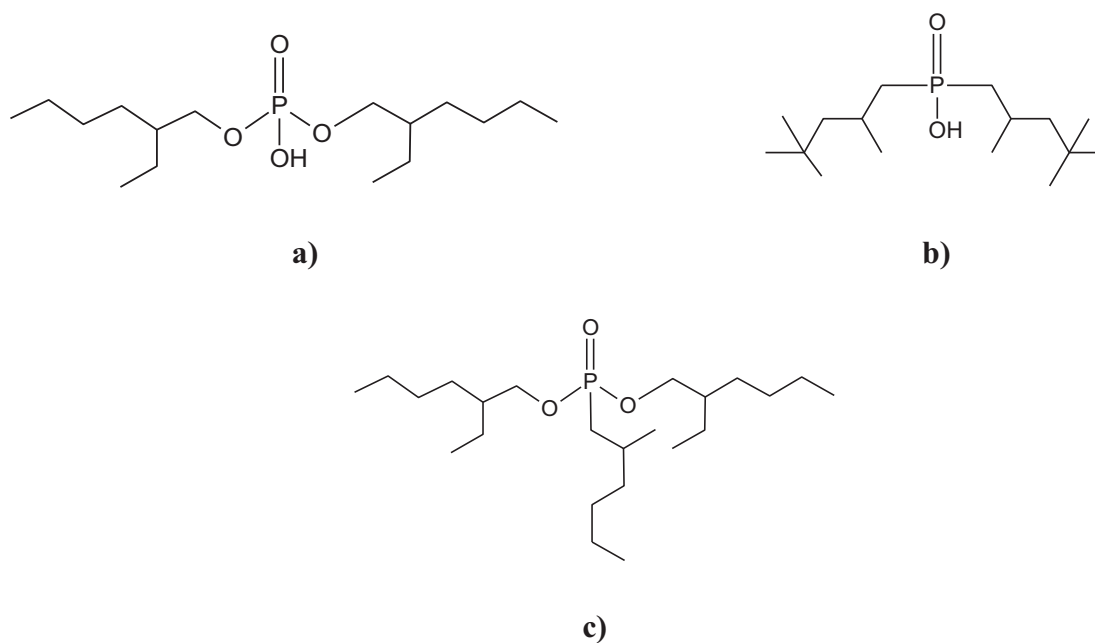
**Tableau 6** : Propriétés physico-chimiques du cobalt et du nickel

Propriétés	Co	Ni
Rayon atomique $\text{M}^{2+}$ (pm)	820	780
Potentiel d'oxydation $\text{M}/\text{M}^{2+}$ (V)	0,28	0,23
1 <sup>er</sup> Potentiel d'ionisation (eV)	7,86	7,635
2 <sup>ème</sup> Potentiel d'ionisation (eV)	17,06	18,168
Constante de formation Citrate $(\text{citr})^{3-}$	$10^{5,3}$	$10^{5,4}$
Constante de formation $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$10^{5,6}$	$10^{5,2}$
Constante de formation EDTA $^{4-}$	$10^{16,3}$	$10^{18,6}$

Il est donc crucial de sélectionner une méthode de séparation efficace pour séparer le nickel du cobalt. Ce chapitre discute des différentes techniques qui peuvent être envisagées pour la séparation du cobalt et du nickel dans le cadre d'une analyse radiochronométrique.

### **3.1) Extraction liquide-liquide**

La séparation du cobalt et du nickel en milieu industriel utilise principalement la technique d'extraction liquide-liquide avec des agents complexants. Cette méthode est employée dans plusieurs procédés chimiques pour la production de sels inorganiques tels que les chlorures de nickel ou de cobalt. Il existe une grande variété d'agents complexants et de conditions de séparation pour effectuer l'extraction liquide-liquide du cobalt et du nickel. Les agents comme le D2EHPA, le PC-88 et le Cyanex 272 sont couramment employés [29-34]. Ces extractants sont pour la plupart des acides phosphoriques organiques qui ont la possibilité de complexer avec le nickel ou avec le cobalt, selon les conditions expérimentales dont les structures sont représentées à la figure 10 :



**Figure 10 : Structure du a) D2EHPA, du b) Cyanex 272 et du c) PC-88**

La séparation s'effectue en utilisant deux phases; une organique qui possède une grande affinité pour l'agent complexant et une phase aqueuse. La phase organique la plus couramment utilisée est le kérosène [29-34]. Il est nécessaire d'ajuster avec une grande précision les paramètres tels que le pH, la concentration d'agents complexant et l'ajout de sels comme le sulfate d'ammonium afin d'optimiser la séparation. Les valeurs des facteurs de décontamination du nickel et du cobalt sont résumées dans le tableau 7 :

**Tableau 7 : Facteur de décontamination pour le cobalt et le nickel par extraction liquide-liquide :**

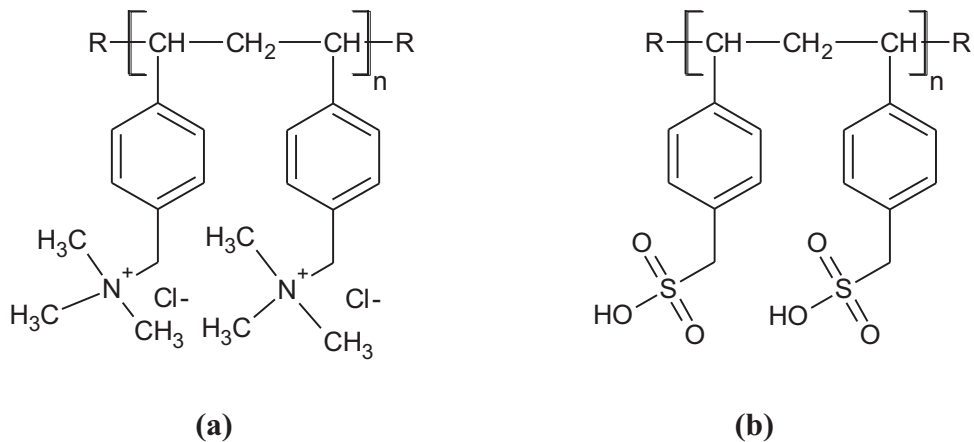
Agent extractant	Facteur de séparation [29-34]
D2EHPA	14
PC-88	280
Cyanex 272	7000

Le facteur de décontamination est défini pour ce type d'extraction comme le rapport de la concentration de cobalt dans la phase organique et la concentration de nickel dans la phase organique ( $[Co]_{or}/[Ni]_{or}$ ). Plus la valeur du facteur de séparation est importante, plus le cobalt se retrouve dans la phase organique et plus le nickel reste dans la phase aqueuse. Cette technique n'est malheureusement pas très adaptée à la purification du cobalt puisque les valeurs des facteurs de séparation ne sont pas très élevées. Il est aussi très important que la teneur de cobalt dans la fraction de nickel soit la plus petite possible afin de limiter l'impact de l'interfèrent de  $^{60}Co$ . L'utilisation de résines échangeuses d'ions est nécessaire afin d'éliminer les traces de métaux et ainsi produire du nickel et du cobalt de haute pureté et ce même dans le milieu industriel [35-36].

### **3.2) Chromatographie d'échange ionique**

#### **3.2.1) Résines échangeuses d'ions : propriétés générales**

La chromatographie d'échange ionique nécessite l'utilisation de résines échangeuses d'ions. Ces résines sont des billes solides et poreuses faites de polystyrène auxquels des groupements fonctionnels ont été ajoutés pour pouvoir effectuer un échange ionique avec une solution. Il existe différents types d'échangeurs d'ions. Les différences chromatographiques entre les diverses résines se produisent au niveau des groupements fonctionnels, qui favorisent la séparation par échange anionique ou cationique. La figure 11 présente deux types de résines dont la base polymérique est connue, mais les fonctionnalités sont distinctes dont une est une résine fortement basique (anionique) et une autre résine échangeuse de cation fortement acide (cationique) :



**Figure 11: Exemples de résines échangeuses a) d'anions fortement basique, b) résines échangeuses de cation fortement acide**

La séparation chromatographique s'effectue par la diffusion des ions de la phase mobile (solution) vers la phase stationnaire (résine). Afin que l'ion soit retenu par la résine, il est nécessaire que l'affinité soit équivalente ou plus grande que le contre ion présent sur la résine. Lors de cette distribution de phase, un équilibre ionique s'installe entre la résine et la phase liquide:



Lorsqu'un électrolyte chargé  $A^{+}$  entre en contact avec la résine, une interaction électrostatique se crée et libère le contre-ion de la résine dans la solution. Le contre-ion de l'électrolyte n'est pas pris en compte lors du processus d'échange. Par contre ce dernier joue un rôle important, car celui-ci diffuse de la solution vers la résine afin de respecter l'électro-neutralité de la résine [37]. Le coefficient de distribution, ou sélectivité entre la résine et la phase liquide s'exprime comme suit :

$$K_d = \frac{C_{résine}}{C_{solution}} \quad [\text{eq.12}]$$

Le terme  $C_{résine}$  correspond à la concentration de l'ion fixé sur la résine et  $C_{solution}$  correspond à la concentration de l'ion dans la solution. Plus le coefficient de distribution est grand, plus l'ion présente une grande affinité pour la résine. Par contre dans le cadre de ce projet, il est plus intéressant d'utiliser un autre paramètre, le facteur de décontamination. L'équation 13 permet de calculer ce facteur:

$$\varphi = \frac{Co_{initial}}{Co_{solution}} \quad [eq.13]$$

Le facteur de décontamination,  $\varphi$ , correspond au ratio de la concentration initiale de cobalt en solution avant la séparation chromatographique sur la concentration finale de cobalt dans la fraction de nickel,  $Co_{solution}$ . Plus le facteur de décontamination est important, plus la séparation est efficace et plus le cobalt reste fixé sur la résine. Les facteurs qui influencent la séparation en chromatographie ionique sont la capacité de la résine, le pourcentage de réticulation et le type d'échangeur d'ions. Les sections suivantes traitent de l'impact de ces paramètres sur l'efficacité de la séparation.

### 3.2.2) Capacité

La capacité de la résine est définie par deux notions, la première étant la capacité massique et la deuxième la capacité volumique. La capacité massique correspond au nombre de groupements ionogènes, lieu de l'échange d'ions, par gramme de résine qui est ajoutée lors de la polymérisation de la résine. Cette capacité correspond à la capacité maximale théorique de la résine. Cependant, la capacité dépend aussi des conditions d'utilisation de la résine. La nature de la phase mobile employée vient créer une sphère de solvation et obstrue le site d'échange. Ce phénomène fait diminuer la capacité de rétention intrinsèque



de la résine [43-44]. Le lien entre la capacité massique, ( $Q_m$ ) et la capacité volumique ( $Q_v$ ) d'une résine est exprimé par l'équation mathématique suivante [37]:

$$Q_v = (1 - \beta)\rho \frac{100 - W}{100} Q_m \quad [\text{eq.5}]$$

$Q_v$  et  $Q_m$  s'expriment en meq  $L^{-1}$  et en meq  $g^{-1}$ ,  $W$  est le pourcentage massique d'eau que la résine contient,  $\beta$  est le volume mort de la résine et  $\rho$  correspond à la masse volumique de la résine humide. La capacité volumique sera toujours inférieure ou égale à la capacité massique [37-38]. Lorsque la capacité de la résine est excédée, c'est-à-dire que la concentration de l'ion dans la solution est plus grande que le nombre de sites d'échange disponibles, les sites d'échange sont saturés et l'ion va donc migrer avec la phase mobile.

La capacité de la résine est affectée par un phénomène d'expansion causé par l'absorption de solvants tel que l'eau. Les molécules d'eau ont une grande affinité pour la résine et plus particulièrement pour les sites d'échange ionique. L'eau présente dans la résine exerce une pression sur les chaînes de polymère et fait augmenter le volume de celles-ci [37-38]. Les résines ayant un faible pourcentage de réticulation sont plus susceptibles à ce phénomène d'expansion que celle ayant un plus grand pourcentage de réticulation [37-38]. Par exemple, pour une résine échangeuse de cations, les molécules d'eau viennent créer une sphère de solvation autour de l'ion  $H^+$  du groupement sulfonyle. La sphère de solvation est approximée à 4 molécules d'eau par  $H^+$ . Pour que l'échange s'effectue, il faut que le cation soit capable de traverser cette sphère de solvation afin d'être retenu par la résine et que l'ion  $H^+$  soit capable de diffuser dans la solution. Une trop grande absorption du solvant par la résine vient réduire la capacité de l'échange et une moins grande rétention est donc observée [37-38]. La sphère de solvation du contre-ion varie selon la charge et la taille de celui-ci ainsi que la nature du solvant employé et ceci est valable autant pour les résines cationiques qu'anioniques. Par exemple, la résine de type

Dowex 1 sous forme chlorure possède un moins grand nombre de molécule d'eau dans sa sphère d'hydratation que si cette résine était sous forme hydroxyde (OH<sup>-</sup>) [37].

### **3.2.3) Pourcentage de réticulation**

Lors de l'étape de polymérisation pour la production de la résine, une certaine quantité de copolymères est ajoutée afin de mieux résister aux dégradations causées par la réaction chimique sur la chaîne de polymère, par l'utilisation d'agents corrosifs ou par la friction de la phase mobile avec les chaînes lorsque celle-ci est très visqueuse. Le copolymère le plus commun est le divinylbenzène. Ce copolymère permet de réduire l'effet du gonflement de la résine puisqu'il augmente la rigidité de la structure qui résiste donc plus facilement à la pression interne causée par le solvant. La résine échangeuse d'anions Dowex est commercialisée avec un pourcentage de réticulation variant de 2 à 8%. Plus le pourcentage de réticulation est important, plus la résine est résistante aux changements de solvant et aux effets de gonflement. Ceci a pour avantage d'augmenter le coefficient de partage. Par exemple, pour une résine échangeuse de cations pour la captation du Na<sup>+</sup>, la valeur du  $K_d$  est de 1,25 avec un pourcentage de réticulation de 5,5 % et passe à 5,6 avec une résine dont le pourcentage de réticulation est de 25 % [37-38]. Ceci nous amène à considérer le fait que pour la séparation du nickel et du cobalt, une résine ayant un pourcentage de réticulation plus élevé aurait un facteur de décontamination plus élevé qu'un pourcentage de réticulation plus faible.

Par contre, un haut pourcentage de réticulation n'est pas toujours bénéfique en chromatographie ionique. Il arrive dans certains cas que la valeur de  $K_d$  est plus faible lorsque le pourcentage de réticulation est plus grand. Cette diminution a été observée lors de la séparation de la taurine et de la cystéine dont le  $K_d$  est plus faible lorsque le pourcentage réticulation est plus grand et ce de façon linéaire. Un autre phénomène, celui-ci étudié avec la glucosamine, où le  $K_d$  change de 5,5 pour un pourcentage de 6 % à 4,5 pour un pourcentage de réticulation de 10 %. Un trop grand pourcentage de réticulation fait

en sorte que les billes de résine sont très compactes et ne permettent pas une bonne diffusion à travers les pores afin d'atteindre les sites pour les échanges ioniques [37]. Il faut donc être prudent lors de la sélection d'une résine échangeuse d'ions afin de choisir le pourcentage de réticulation le plus approprié pour les conditions d'analyse employées.

### 3.2.4) Séparation du cobalt et du nickel utilisant les résines échangeuses d'ions

#### 3.2.4.1) Séparation du nickel et du cobalt par résine échangeuse de cations

Les résines échangeuses de cations sont considérées peu sélectives pour la séparation des métaux [37-38]. Le tableau 8 résume les différents coefficients de sélectivité du  $\text{Co}^{2+}$  et du  $\text{Ni}^{2+}$  dans différents éluants en chromatographie d'échange cationique [39] :

**Tableau 8 : Coefficient de sélectivité pour le nickel et le cobalt avec une résine échangeuse de cation Dowex 50W-X8 pour différents éluants**

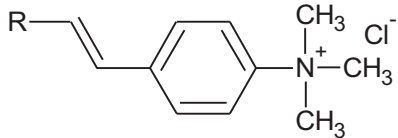
Éluant	$K_d \text{ Co}^{2+}$	$K_d \text{ Ni}^{2+}$
$\text{HNO}_3$ 1,0 M	2,80	3,00
$\text{HClO}_4$ 0,25 M	2,02	2,02
$\text{NaClO}_4$ 0,10 M	2,79	2,42
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 0,001 M	14,2	14,0
$\text{EnH}_2^{2+}$ 0,001 M	2,97	2,95
$\text{PhenH}_2^{2+}$ 0,001 M	2,97	3,01

L'éluant  $\text{EnH}_2^{2+}$  correspond à l'éthylènediamine et l'éluant  $\text{PhenH}_2^{2+}$  au m-phénylènediamine. Les valeurs présentées dans le tableau ne montrent pas une différence suffisante de  $K_d$  pour permettre une séparation de haute performance. Les  $K_d$  élevés montrent que le nickel est aussi bien retenu que le cobalt sur résine et par conséquent l'élution devient non-sélective. Cette technique est utilisée pour la capture du nickel et du cobalt provenant de rejets industriels, d'usines nucléaires ou même pour la production d'eau déminéralisée [37-38].

### 3.2.4.2) Séparation par résine échangeuse d'anions pour le cobalt et le nickel

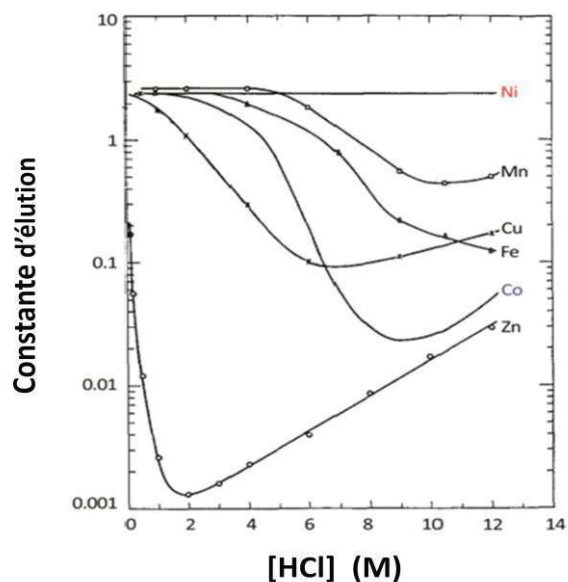
La sélectivité,  $K_d$ , d'un ion peut-être augmentée considérablement en utilisant un agent complexant. Dans les années 1950, Kraus *et coll.* ont développé une technique de séparation multiélémentaire en utilisant le chlorure comme agent complexant avec l'acide chlorhydrique ou avec le chlorure de lithium. La séparation est effectuée utilisant une résine échangeuse d'anions de la compagnie Dow Chemical, la Dowex 1-X8. Les propriétés spécifiques de cette résine sont présentées dans le tableau 9:

**Tableau 9 : Propriétés de la résine Dowex 1X-8**

Échangeur d'ion	
Réticulation (%)	8
Capacité massique de la résine (meq g <sup>-1</sup> )	3,75
Taille des particules (μm)	74-150
Densité de la résine (g mL <sup>-1</sup> )	1,02

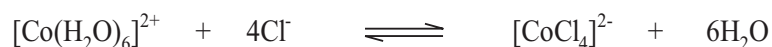
En milieu chlorhydrique concentré, le cobalt forme un complexe négativement chargé tandis que le nickel demeure soit sous une forme positivement chargée ou sous une forme

neutre [40]. La figure 12 montre l'élution du cobalt et du nickel en fonction de la concentration en acide chlorhydrique [41]:



**Figure 12: Constante d'élution en fonction de la concentration en HCl pour divers éléments**

En milieu aqueux le cobalt est sous forme  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  [26]. En milieu chlorhydrique concentré, en utilisant une concentration d'acide chlorhydrique égale à 9 M, la réaction suivante se produit :



Kraus et Moore ont suggéré que le chloro-complexe qui est retenu par la résine est le  $[\text{CoCl}_3]^-$  [40-41]. Les expériences de Cotton et Goodgame ont étudié la formation de chloro-complexes de cobalt en milieu chlorhydrique concentré et ces derniers confirment que le complexe formé est celui suggéré par Kraus et Moore, c'est-à-dire que le complexe est le chloro-complexe négativement chargé une fois [42]. Cependant, cette hypothèse a été réfutée par Rutner, Colemann et Heitner-Wirguin qui ont effectué des études

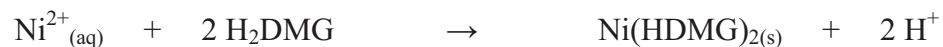
spectroscopiques en utilisant des échangeurs d'ions autant anioniques que cationiques pour démontrer que le complexe de cobalt formé est le  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  [43-45].

Le nickel ne forme pas de lien électrostatique avec la résine, car en milieu chlorhydrique concentré, il n'y a pas de formation chloro-complexes négativement chargés. Le nickel sera ainsi élué dans la phase mobile. Dans ses études, Korkisch postulait que le nickel dans l'acide chlorhydrique reste majoritairement sous la forme  $\text{Ni}^{2+}$ , mais peut également former le complexe  $[\text{NiCl}]^+$  [46]. Les études spectroscopiques de Herber et Irvine ont permis de confirmer l'hypothèse que ces deux espèces sont en équilibre [47].

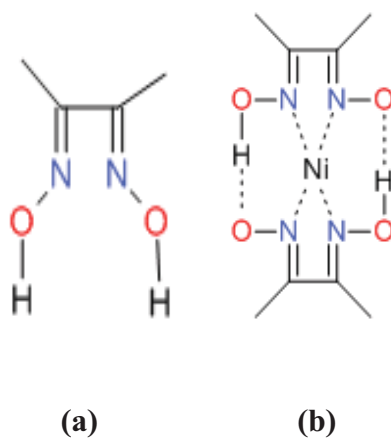
Puisque le chloro-cobalt, dont la charge est -2, possède une plus grande affinité pour la résine, ce dernier est adsorbé et déloge le chlorure, qui migre vers d'autres sites d'échange ou dans la phase mobile [36]. Le nickel, étant positivement chargé, est donc soumis à une répulsion électrostatique de la part de l'amine quaternaire, qui est elle aussi positivement chargée. Celui-ci n'est donc pas retenu par la colonne et migre avec la phase mobile. Cette technique permet d'éluier sélectivement le nickel du cobalt avec des facteurs de décontamination pouvant atteindre l'ordre de  $10^5$ .

### **3.3) Chromatographie de complexation**

Une autre technique de séparation, un peu plus moderne, est la chromatographie de complexation développée par la compagnie Eichrom. Dans cette technique, le diméthylglyoxime (DMG) réagit sélectivement avec le nickel de la solution par une réaction de coordination. Pour ce faire, il est nécessaire d'être en milieu légèrement basique avec un pH d'environ 8-9 pour que le  $\text{Ni}^{2+}$  réagisse avec le DMG selon la réaction suivante [48]



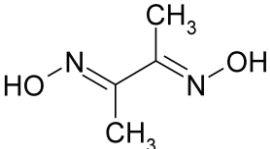
Les doublets des atomes azotes du DMG coordonnent avec le  $\text{Ni}^{2+}$  qui est l'atome central du complexe. La figure 13 montre la structure du diméthylglyoxime seul ainsi que le diméthylglyoxime complexé avec le nickel :



**Figure 13: Structure du a) diméthylglyoxime b) et du  $\text{Ni}(\text{HDMG})_2$**

La résine DMG commercialisée par Eichrom utilise la méthode d'imprégnation du  $\text{H}_2\text{DMG}$  sur un support de polymère. Les propriétés de la résine sont résumées dans le tableau 10 [48]:

**Tableau 10: Propriétés de la résine d'Eichrom pour le Ni**

Agent extractant	
Densité de la résine (g mL <sup>-1</sup> )	0,25
Taille des particules (µm)	100-150
Capacité de la résine (mg Ni g <sup>-1</sup> résine)	1,5
Pourcentage de récupération (%)	90
Facteur de décontamination	113 000

Le facteur de décontamination pour la séparation du cobalt et du nickel présenté par la compagnie Eichrom démontre que cette technique est un choix intéressant et devient donc une technique alternative à celle de Kraus et Moores.



## Chapitre 4 : Méthodologie

### 4.1) Analyse d'un échantillon d'une source non-irradiée par spectroscopie de photoélectrons X

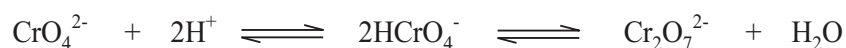
Un échantillon d'environ 500 mg a été sélectionné afin de déterminer la composition chimique de la couche extérieure, faite en nickel, et la couche intérieure faite en cobalt. Un survol des deux sections a été effectué en utilisant une double source:  $K_{\alpha}$  de Mg-Al. La référence pour l'analyse est le C 1s et une correction de +2,7 eV doit être effectuée pour chacun des pics afin d'effectuer la bonne attribution. L'analyse de la surface de la couche intérieure et extérieure a été effectuée par analyse XPS en utilisation comme instrument le VG Scientific.

### 4.2) Analyse de la concentration d'acide chlorhydrique concentré

Avec la séparation en chromatographie échangeuse d'anions, la teneur en acide chlorhydrique est un élément important pour l'adsorption du cobalt sur la résine. L'acide chlorhydrique utilisé dans le cadre de ce projet est de grade environnemental, de la compagnie Anachemia. Par contre la teneur en acide chlorhydrique varie d'un lot à l'autre. Il est donc important d'effectuer un titrage de l'acide afin connaître sa concentration exacte. Pour ce faire, un volume de 500  $\mu$ L d'acide concentré est dilué dans 50 mL d'eau nanopure. Trois gouttes d'une solution de chromate de concentration ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) de 0,1 M sont ajoutées à la solution comme indicateur coloré. À l'aide d'une solution de nitrate d'argent de 0,1 M, la solution est titrée jusqu'au point d'équivalence. À partir de l'équation suivante, la concentration en acide est déterminée :

$$C_{HCl} = \frac{C_{AgNO_3} * V_{AgNO_3}}{V_{HCl}} \quad [\text{eq.12}]$$

Par contre, il est important de s'assurer que le pH ne soit pas trop acide ni trop basique. En pH acide, le  $\text{CrO}_4^{2-}$  peut réagir avec les  $\text{H}^+$  et ainsi diminuer la concentration de celui-ci par la réaction d'équilibre suivante :



Pour éviter cette réaction, il est recommandé d'ajuster le pH à une valeur supérieure ou égale à 4 [49]. En milieu trop basique, les hydroxydes présents dans la solution peuvent réagir avec l'argent et le faire précipiter celui-ci sous la forme d' $\text{Ag}_2\text{O}$ . Il est donc important d'être à un pH inférieur au pH de précipitation de l'argent dont la valeur est de 8 [26].

### **4.3) Préparation de l'échantillon**

#### **4.3.1) Digestion de la couche externe**

Un morceau d'environ 250 mg est déposé dans un support chromatographique de 2 mL en téflon provenant de la compagnie Eichrom. Le diamètre interne de la colonne est de 1 cm et la hauteur est de hauteur de 1,3 cm. Un fritté est placé au fond de la colonne afin que l'échantillon reste en place. De l'acide chlorhydrique à une concentration de 12 M et à 100°C circule en continue dans la colonne à un débit de 1 mL min<sup>-1</sup> afin de maximiser l'interaction entre l'acide chaud et l'échantillon. Un tube fait de PVC dont le diamètre interne de 1,85 mm est connecté à la sortie pour récolter la solution. Différentes fractions d'acide contenant le nickel dissout est récolté à des intervalles réguliers de 5 minutes. Les fractions sont diluées puis analysés par ICP-MS (pour plus de détails sur l'analyse instrumentale, consulter la section 4.6).

#### 4.3.2) Digestion d'un échantillon solide

La mise en solution de l'échantillon est effectuée en milieu chlorhydrique concentré en pesant un morceau d'échantillon provenant d'un cylindre non irradié d'environ 100 mg. Le cylindre est dissous dans 100 mL d'acide chlorhydrique 12 M dans un bécher de 250 mL. Le contenant est ensuite placé sur une plaque chauffante à une température de 100°C jusqu'à dissolution complète.

Afin de réduire le temps de la digestion, une technique qui consiste à utiliser un mélange d'acides a été étudiée. Un échantillon d'environ 100 mg est d'abord pesé dans un bécher de 250 mL et digérer dans une solution contenant un mélange d'acide nitrique et chlorhydrique dans une proportion de 1:3 (V/V) à une température de 120°C.

Une méthode de digestion séquentielle a été aussi étudiée. Un échantillon d'environ 100 mg est pesé puis déposé dans un creuset de porcelaine. À l'aide d'un brûleur au gaz, le creuset est chauffé à 600°C pendant 5 minutes. Par la suite l'échantillon est placé dans une colonne de téflon dans laquelle de l'acide chlorhydrique chaud est passé. Ceci a pour but de dissoudre la couche extérieure de nickel, qui est maintenant sous la forme NiO. Le cobalt se dissout lentement en milieu HCl, alors l'échantillon est placé dans un bécher de 250 mL dans lequel de l'acide nitrique est porté à 120°C. L'échantillon est complètement dissous après environ 5 minutes. Une fois cette étape complétée, la solution d'acide nitrique est complètement évaporée. Finalement de l'acide chlorhydrique 9 M est ajouté et à l'aide d'un agitateur magnétique, agité pendant 30 minutes afin que l'échantillon soit complètement re-solubilisé.

#### **4.3.2) Préparation de l'échantillon liquide**

50 mL de solution de standard de cobalt provenant de la compagnie SCP dont la teneur en nickel est de  $108 \mu\text{g L}^{-1}$  est amené à sec dans un bécher de 100 mL. Suite à l'évaporation à sec, un volume de 50 mL de HCl 9 M a été ajouté. L'acide chlorhydrique employé pour la préparation de la solution 9 M est de grade environnemental. La solution est agitée à l'aide d'un agitateur pendant 30 minutes pour récupérer tout le nickel et tout le cobalt et que l'échantillon soit complètement resolubilisé. Cette solution a été utilisée pour étudier le processus de séparation du cobalt et du nickel.

#### **4.4) Séparation du cobalt et du nickel**

##### **4.4.1) Préparation des colonnes chromatographiques pour la séparation avec la résine échangeuse d'anions**

Les colonnes chromatographiques ont été préparées en laboratoire en utilisant des colonnes chromatographiques faites en plastique ayant un volume de 12 mL (diamètre interne de 1,6 cm et hauteur 6 cm) et vendues commercialement par la compagnie Silicycle. Ces colonnes possèdent un fritté au bas pour que la résine soit maintenue dans celles-ci. Une masse de 7,5 g de résine Dowex 1-X8, fournis par Acros, de 100-200 mesh ( $74\text{-}149 \mu\text{m}$ ) est pesée dans un tube conique de 50 mL. La colonne avec le fritté ne contenant pas de résine à l'intérieure est connectée à un système sous vide. De l'eau nanopure est ajoutée au tube de 50 mL contenant la résine préalablement pesée et la solution est transvidée dans la colonne. Le vide permet d'éliminer l'eau de la colonne et dont le compactage de la résine est optimal du même coup. Par la suite, un fritté est déposé sur le dessus de la résine et une légère pression manuelle est portée sur ce dernier afin de compresser la résine dans la colonne. Finalement, la colonne remplie de la résine Dowex 1-X8 est déposée sur un support puis est connectée à une pompe péristaltique, modèle de Mendel, à l'aide d'un tube en PVC dont le diamètre interne de 1,85 mm.

#### 4.4.2) Séparation avec la résine échangeuse d'anions

La technique de séparation du nickel et du cobalt par résine échangeuse d'anion est basée sur la méthode développée par Kraus et Moore [40]. La résine est d'abord lavée avec 30 mL d'eau nanopure suivi de 30 mL d'acide nitrique 4% (V/V). Cette étape permet l'élimination des impuretés à l'intérieur de la résine.

Par la suite, la résine est conditionnée avec 30 mL d'acide chlorhydrique 9 M. Le débit d'élution est ajusté à  $1 \text{ mL min}^{-1}$  en utilisant le HCl 9 M puisque la viscosité du HCl n'est pas la même que celle de l'eau. 1 mL de l'échantillon en solution dans HCl 9 M est pesé à l'aide d'une balance analytique afin de limiter les fluctuations de la pipette automatique. L'échantillon est ensuite injecté sur la colonne et le nickel est élué en utilisant un volume de 25 mL de HCl 9 M. Le cobalt est par la suite rincé de la colonne en utilisant un volume de 30 mL de HCl 4 M. La séparation se fait à l'aide d'une pompe péristaltique. Le débit de la pompe est ajusté à  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . Le tableau suivant résume la séparation du cobalt et du nickel avec la résine échangeuse d'anion Dowex 1X-8 :

**Tableau 11 : Conditions de séparation pour la chromatographie ionique utilisant la résine échangeuse d'anions**

Étape	Éluant	Débit	Volume	Description
Nettoyage	H <sub>2</sub> O	1 mL min <sup>-1</sup>	20 mL	Nettoyage des impuretés présentes sur la résine
Conditionnement	HCl 9 M	1 mL min <sup>-1</sup>	30 mL	Conditionnement de la résine pour régénérer les sites d'échange d'ion avec les ions chlorures
Injection	Échantillon de Co dans HCl 9 M avec faibles impuretés de nickel	1 mL min <sup>-1</sup>	1 mL	Fixation de l'échantillon sur la résine
Rinçage	HCl 9M	1 mL min <sup>-1</sup>	15 mL	Élution du nickel hors de la colonne afin de purifier l'échantillon de cobalt
Élution	HCl 4 M	1 mL min <sup>-1</sup>	30 mL	Retrait du complexe de cobalt de sur la résine

#### 4.4.3) Optimisation de la séparation par résine échangeuse d'anions

La concentration de l'acide chlorhydrique joue un rôle important sur la séparation du cobalt et du nickel, comme mentionné dans la publication Kraus et Moore [32]. Afin de cerner les meilleures conditions pour la séparation du cobalt et du nickel, une étude des facteurs de décontamination en fonction de différentes concentrations en acide chlorhydrique a été effectuée allant de 0 à 12 M.

Le profil d'élution du cobalt et du nickel a été étudié afin de déterminer quel serait le volume nécessaire afin de récupérer 100 % de ces deux éléments. Le profil d'élution a été déterminé en récoltant des portions de 1 mL de solution jusqu'à un maximum de 30 mL. Par la suite, les échantillons ont été analysés par ICP-MS afin de connaître la concentration de nickel dans chacune des fractions de 1 mL.

Les facteurs de décontamination ont été déterminés pour des masses de résines de 3,5, 5 et 7,5 g de résine afin de déterminer la masse optimale pour la purification du cobalt.

La méthode de Krauss et Moores a été développée pour une séparation de Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn, une modification au protocole expérimental a été modifiée afin d'utiliser l'eau comme éluant plutôt que le HCl 4 M [41]. Comme il n'est pas nécessaire de purifier les autres métaux, le profil d'élution pour la récupération du cobalt sera comparé à celui de l'acide chlorhydrique 4 M afin de déterminer la meilleure solution de rinçage de la colonne chromatographique.

Une étude du pourcentage de réticulation a été également effectuée afin de cerner le meilleur pourcentage pour la séparation par résine échangeuse d'anions. Les pourcentages étudiés sont 2, 4 et 8%. Les résines Dowex 1-X2 et 1-X4 ont été fournies par la compagnie Sigma-Aldrich. La grosseur de mesh pour les 2 résines est de 100-200.

La taille des particules joue un rôle important puisque la surface de contact est plus grande sur des particules plus petites. Une séparation a été effectuée avec une résine Dowex 1X-8 de grosseur particule de 149 à 297  $\mu\text{m}$  et une autre avec une taille de particules de 74 à 150  $\mu\text{m}$ .

La vitesse d'élution a été étudiée afin de déterminer l'efficacité du facteur de décontamination en lien avec celle-ci tout en accélérant le processus de séparation. Les débits étudiés sont de 1, 2, 3, 4, 5 et 10 mL min<sup>-1</sup>.

#### **4.5) Séparation par chromatographie de complexation**

Contrairement à la chromatographie d'échange d'ions, la chromatographie d'extraction utilise des résines pré-assemblées et achetées à la compagnie Eichrom [48]. Cette technique ne requiert aucune pompe péristaltique et le débit d'élution par gravité est d'environ 1 mL min<sup>-1</sup>

L'échantillon est d'abord mis dans une solution de citrate d'ammonium 0,2 M dont le pH est ajusté à une valeur entre 8 et 9 à l'aide d'un pH-mètre. La colonne est lavée avec 10 mL de citrate d'ammonium 0,2 M de pH 8-9. 1 mL de l'échantillon est pesé et par la suite injecté dans la colonne. Le cobalt est élué avec 5 mL de solution de citrate d'ammonium 0,2 M de pH 8-9. Finalement, la résine est rincée avec un volume de 5 mL d'acide nitrique 3 M pour éluer le Ni. Le tableau suivant montre un résumé de la séparation par la résine d'Eichrom :



**Tableau 12 : Conditions de séparation pour la chromatographie de complexation**

Étape	Éluant	Débit	Volume	Description
Conditionnement	Citrate d'ammonium 0,2 M pH 8-9	1 mL min <sup>-1</sup>	15 mL	Conditionnement de la résine pour afin d'éliminer les impuretés
Injection	Échantillon de Co Citrate d'ammonium 0,2 M pH 8-9 avec faibles impuretés de nickel	1 mL min <sup>-1</sup>	1 mL	Fixation de l'échantillon sur la résine
Rinçage	5 mL Citrate d'ammonium 0,2 M pH 8-9	1 mL min <sup>-1</sup>	10 mL	Élution du cobalt hors de la colonne afin de purifier
Élution	HNO <sub>3</sub> 3 M	1 mL min <sup>-1</sup>	5 mL	Retrait du complexe de nickel de sur la résine

Ce type de résine ne peut être réutilisé puisque lors l'élution du nickel, l'agent complexant est lui aussi retiré de la colonne chromatographique. Dans le cadre de ce projet, aucune optimisation de cette méthode n'a été effectuée.

#### **4.6) Analyse des échantillons par ICP-MS**

##### **4.6.1) Paramètres instrumentaux de l'ICP-MS**

Les échantillons sont analysés en spectrométrie de masse inorganique à l'aide d'un ICP-MS modèle 800MS de la compagnie Varian. Les cônes d'extraction utilisés pour l'analyse du nickel et du cobalt sont des cônes avec une pointe en platine pur pour limiter l'impact du nickel provenant des cônes. Avant chaque utilisation de l'instrument, une vérification est effectuée en utilisant une solution multiélémentaire (Be, Co, In, Ba, Pb, Th), la VAR-

TS-MS, de concentration de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ . Les paramètres utilisés pour l'analyse du nickel et du cobalt sont présentés au tableau 13:

**Tableau 13: Paramètres de l'ICP-MS 800 MS Varian**

Paramètres débit (L/min)		Optiques ioniques (volts)	
Débit du plasma	17,5	Première lentille d'extraction	-5
Débit auxiliaire	1,35	Deuxième lentille d'extraction	-158
Débit de la gaine	0,31	Troisième lentille d'extraction	-197
Débit du nébuliseur	0,98	Lentille de coin	-220
Alignement de la torche (mm)		Lentille du miroir gauche	33
Position de la torche	5,0	Lentille du miroir droite	27
		Lentille du miroir du bas	28
		Lentille d'entrée	2
		Biais de frange	-3,1
		Plaque d'entrée	-28
Autres paramètres		Biais de pôle	-1
Puissance RF (kW)	1,37	Paramètres d'acquisition	
Débit de pompe (rpm)	10,0	m/z analysés	59, 60, 61, 62, 89
		Points par pic	1
		Balayages/réplica	30
		Réplica/échantillon	10
Délai de stabilisation (s)	10,0	Temps de maintien	50 000

Un étalon interne de concentration connue est ajouté dans chaque échantillon à chaque échantillon afin de faire un suivi des performances de l'instrument. L'étalon interne utilisé dans le cadre de ce projet est l'yttrium à une concentration de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ .

#### 4.6.2) Paramètres pour l'utilisation du APEX

Un nébuliseur de type désolvateur, soit l'APEX, a été utilisé afin d'évaluer l'impact de cette approche de nébulisation sur la formation des interférences lors de l'analyse en ICP-

MS. Les températures utilisées pour chambre de désolvation sont de 120°C pour l'évaporation du solvant et de -5 °C pour la condensation du solvant. Le débit d'injection dans la chambre de nébulisation est de 100  $\mu\text{L min}^{-1}$  afin de favoriser l'élimination du solvant pouvant être la source d'interférences, mais par contre cela fait aussi diminuer la quantité d'échantillon injectée.

#### **4.6.3) Détermination des limites de détection (LDD) et de quantification (LDQ)**

10 solutions d'acide nitrique 4 % (V/V) ont été utilisées pour la détermination des LDD et LDQ. La valeur de 3 fois l'écart-type a servi pour la mesure du LDQ et 10 fois l'écart-type pour la valeur du LDQ. La formule suivante permet de calculer les limites de détection instrumentale :

$$LDD = \frac{3\sigma}{s}$$

Le paramètre  $\sigma$  correspond à l'écart-type des blancs analysés par ICP-MS et  $s$  correspond à la sensibilité instrumentale en CPS  $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$ , qui correspond à la pente de la courbe d'étalonnage. La même formule a été utilisée pour évaluer la limite de quantification (LDQ), en remplaçant le facteur de 3 par 10.

#### **4.6.4) Analyse d'une solution de nickel pour la mesure de ratio isotopique**

Pour effectuer la mesure des différents ratios isotopiques avec les différents isotopes de nickel, 5 solutions de concentrations de 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  dans de l'acide nitrique 4% (V/V) ont été effectuées à partir d'une solution mère de concentration de 1000  $\text{mg L}^{-1}$ . Le facteur de dilution pour la préparation de ces solutions est de 200 000.

#### 4.6.5) Évaluation des interférences

La formation de l'hydruure de cobalt a été étudiée en utilisant des solutions de 10, 100, 1000 et 10 000  $\mu\text{g L}^{-1}$ . La solution mère utilisée est une solution de 1000  $\text{mg L}^{-1}$  dont l'impureté en nickel est de 3  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

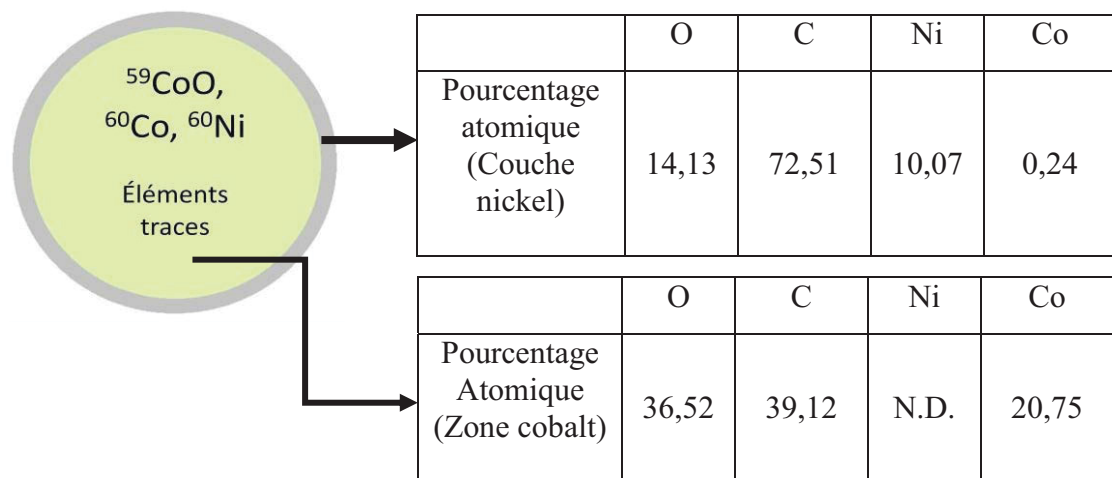
Les interférences moléculaires ont été évaluées en utilisant des solutions de Ca, Na et Mg ayant des concentrations de 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  dans deux matrices différentes, HCl 9 M et HNO<sub>3</sub> 4 % (V/V). Les systèmes de nébulisation pneumatique et APEX ont été utilisés afin de comparer leur efficacité.

## Chapitre 5 : Résultats et discussion

Cette section présente les résultats obtenus pour la digestion d'une source de cobalt non irradiée, pour la séparation du cobalt et du nickel en utilisant comme méthode la chromatographie d'échange ionique et la chromatographie de complexation et finalement pour l'optimisation de l'ICP-MS comme méthode instrumentale.

### 5.1) Analyse XPS d'une source non irradiée

Les sources de radio-cobalt produites au Canada sont de petits cylindres d'oxyde de cobalt sur lesquels une couche de protection de nickel est déposée à l'extérieur [50]. La masse de ce cylindre est d'environ 6,5 g et l'épaisseur de la couche de nickel n'est que de quelques millimètres [16]. La figure 14 montre une représentation d'une coupe transversale du cylindre.



**Figure 14: Représentation théorique d'une coupe transversale d'une source de radio-cobalt et pourcentages atomiques obtenus par XPS pour chaque couche**

Les analyses par spectroscopie de photoélectrons X d'une source non irradiée ont permis de déterminer la composition élémentaire de la couche externe de nickel et de la section interne de cobalt ainsi que la quantité relative des atomes qui les constituent. Les résultats présentés à la figure 14 montrent que la couche extérieure est composée majoritairement de carbone, d'oxygène, de nickel et de quelques traces de cobalt. Le haut taux de carbone présent sur la couche extérieure est dû à de la graisse de coupe utilisée lors de la préparation des échantillons. Il aurait été nécessaire de nettoyer l'échantillon dans un solvant approprié et par la suite le sécher afin de limiter la présence du carbone à la surface de nickel. La zone interne a elle aussi été analysée et est composée de carbone, d'oxygène et de cobalt. Cependant, le nickel y est absent. Le carbone présent peut être du monoxyde de carbone provenant de l'instrument puisque le ratio carbone/oxygène se situe près de 1,07.

Une analyse plus approfondie des résultats a permis de déterminer la composition chimique de la couche externe et du centre. Ces résultats permettent de déterminer les différentes espèces chimiques qui constituent la source non irradiée. Les résultats pour la couche externe du nickel sont présentés au tableau 14 [51]:

**Tableau 14: Valeurs du spectre XPS de la couche de nickel**

Éléments	Ligne spectrale	Énergie de liaison (eV)	Valeur de référence (eV)
Ni <sup>0</sup>	2 p <sub>3/2</sub>	852,7	852,8
Ni <sup>2+</sup>	2 p <sub>3/2</sub>	855,4	855,5
Ni <sup>2+</sup>	2 p <sub>1/2</sub>	871,7	871,8
O	1s	531,4	531,5
O	1s	529,7	529,7

Les résultats obtenus par la spectroscopie de photoélectrons X montrent que la couche de nickel est composée de trois espèces chimiques différentes de nickel. La ligne spectrale 2

$p_{3/2}$  avec une énergie de liaison de 852,7 eV correspond à l'espèce  $Ni^0$ , c'est-à-dire au nickel métallique. Les deux autres lignes spectrales du nickel correspondent au  $Ni^{2+}$ , mais pour deux composés différents. La ligne spectrale  $Ni^{2+} 2p_{3/2}$  correspond au  $Ni(OH)_2$  tandis que la ligne spectrale 871,7 correspond au composé NiO. Pour valider la présence de ces deux composés de nickel, une analyse de l'énergie de liaison de l'oxygène, à l'aide de la ligne spectrale 1s, a également été effectuée. La valeur obtenue pour l'énergie de liaison de 531,4 eV correspond à l'espèce  $Ni(OH)_2$  et la valeur de 529,7 eV à l'espèce NiO. Puisque la ligne spectrale à 531,4 eV possède une intensité nettement supérieure à celle de la ligne spectrale à 529,7 eV, il est possible de conclure que l'espèce majoritaire pour le  $Ni^{2+}$  est le  $Ni(OH)_2$ .

Une analyse similaire a été effectuée sur la section interne de cobalt afin de déterminer quelles sont les espèces présentes dans le centre du cylindre. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 15 [51]:

**Tableau 15: Valeurs du spectre XPS de la section de cobalt**

Éléments	Ligne spectrale	Énergie de liaison (eV)	Valeurs de référence (eV)
$Co^{2+}$	2 $p_{3/2}$	780,9	780,9
O	1s	529,9	529,9

Le point intéressant de cette analyse n'est qu'aucun composé de nickel n'a été observé dans la section centrale de cobalt. Par contre, il est important de noter qu'il s'agit d'une analyse de surface. Il se peut que certains composés de nickel soient présents dans la structure et n'ont pu être détectés.

Les résultats pour la section interne du cylindre montrent qu'un seul pic apparaît à 780,9 eV, ce qui correspond à l'espèce CoO. La présence de ce composé a été validée à l'aide de

la ligne spectrale de l'oxygène 1s qui a pour valeur 529,9 eV ce qui correspond à l'énergie de liaison de l'oxygène CoO.

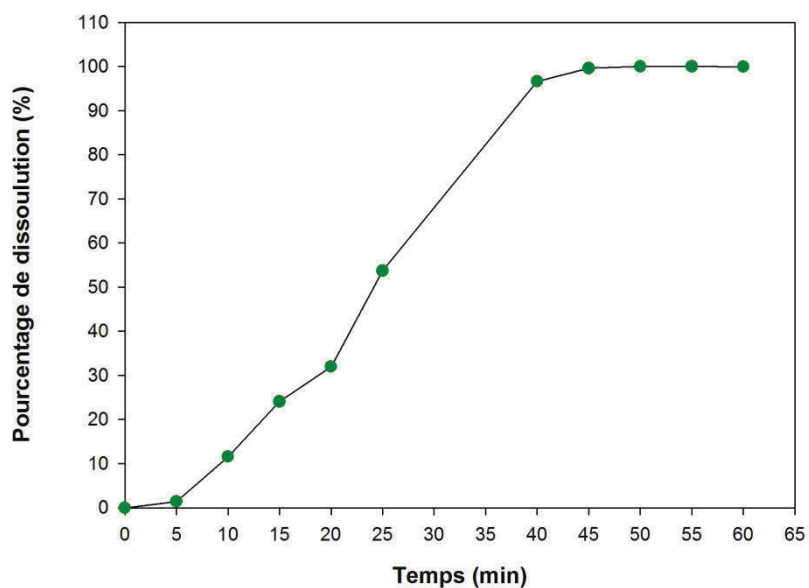
À partir des résultats obtenus par la spectroscopie des photoélectrons X, il sera possible de développer une méthodologie de mise en solution afin d'éliminer la couche externe, qui est considérée comme une nuisance à l'analyse radio-chronométrique, et de garder la zone interne de cobalt qui sera caractérisée pour la datation de source irradiée.

## **5.2) Dissolution séquentielle d'une source**

Basée sur les résultats obtenus avec les procédures expliquées dans la section précédente, la digestion d'une source non irradiée nécessite l'élimination de la couche extérieure de nickel afin qu'elle ne puisse interférer avec l'analyse radio-chronométrique du nickel provenant de la désintégration du radio-cobalt.

La stratégie proposée pour la digestion de la couche externe de nickel est de faire circuler l'acide chlorhydrique de concentration de 12 M et chaud (100°C) sur la surface du cylindre jusqu'à ce que la couche extérieure soit complètement dissoute. Afin de connaître avec précision le temps nécessaire pour que la couche externe en nickel soit complètement dissoute, les différentes fractions récoltées lors de cette expérience ont été analysées par ICP-MS. La figure 15 montre le pourcentage de nickel dissous en fonction du temps de digestion.

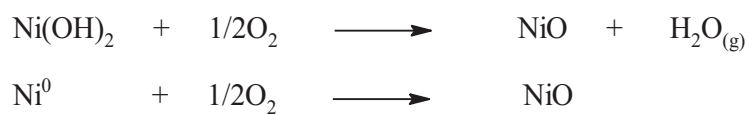




**Figure 15: Pourcentage de dissolution de la couche externe de nickel pour un échantillon d'une source de 100 mg dans l'acide chlorhydrique 12 M à une température 100°C en fonction du temps**

Le temps requis pour que la digestion de la couche externe soit complète est de 45 minutes.

La digestion de la couche de nickel est grandement accélérée lorsque celle-ci est complètement oxydée sous forme de NiO. Pour effectuer cette oxydation, l'échantillon est placé dans un creuset de porcelaine et est ensuite chauffé à haute température, environ 600°C, à l'aide d'un brûleur au gaz jusqu'à ce que l'échantillon devienne complètement noir ce qui requiert environ 5 minutes. Les réactions en jeu sont les suivantes :



Par la suite, l'échantillon est transféré dans un support chromatographique de 2 mL vide où de l'acide chlorhydrique 12 M, préalablement chauffé, est ajouté. Lorsque l'acide chlorhydrique est ajouté, la couche externe est presque instantanément dissoute par la réaction suivante :

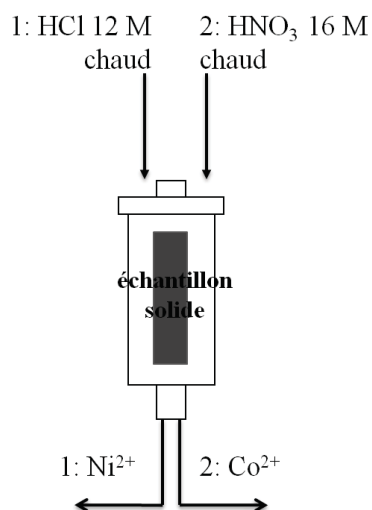


Une fois la couche externe complètement dissoute, la zone interne faite d'oxyde de cobalt est attaquée chimiquement. Trois différentes méthodes de mise en solution ont été étudiées afin de déterminer quelle technique est la plus efficace et la plus rapide. Ces trois techniques sont 1) une digestion avec HCl 12 M à une température inférieure à 100°C, 2) une autre digestion avec un mélange d'acide nitrique et chlorhydrique concentré (3:1) à une température de 100°C et 3) une digestion complète avec de l'acide nitrique de 16 M à une température de 120 °C. Pour les trois techniques, une masse d'échantillon d'environ 150 mg a été utilisée.

La première méthode de mise en solution employée a permis de dissoudre complètement la couche interne d'oxyde de cobalt, mais celle-ci est peu efficace puisqu'elle nécessite un temps de mise en solution supérieur à 12 heures.

Un mélange d'acides nitrique et chlorhydrique a été étudié comme seconde méthode. Le temps de la digestion est resté inchangé, soit plus 12 heures. La cinétique de mise en solution du CoO est donc limitée par la présence des chlorures en solution.

Une méthode séquentielle a été développée afin d'accélérer le processus de digestion du cylindre à partir des résultats obtenus précédemment. Le montage est présenté à la figure 16.



**Figure 16 : Montage pour la dissolution séquentielle du cylindre de radio-cobalt**

Il a été possible de démontrer par les résultats obtenus précédemment que l'oxyde de cobalt se dissout très lentement en milieu chlorhydrique concentré. Comme la couche de nickel est dissoute rapidement en milieu chlorhydrique, la réaction de dissolution devient beaucoup plus lente lorsque la couche interne faite d'oxyde de cobalt est attaquée. L'échantillon est donc par la suite transféré dans une solution d'acide nitrique 16 M à une température de 120°C. Le temps nécessaire pour compléter la digestion du centre de cobalt passe de 12 heures à moins de 5 minutes. Par la suite, l'échantillon est amené à sec afin de former un sel de nitrate de cobalt,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ .



Finalement, le sel de nitrate de cobalt est resolubilisé dans la matrice appropriée afin d'effectuer la séparation avec le nickel.

Lors du chauffage d'une source de cobalt, il est possible que la température du creuset de porcelaine soit instable et excède 600<sup>o</sup>C et par conséquent l'oxygène de l'air réagisse avec le CoO pour former le Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [52]. Dans ce composé, le degré d'oxydation du cobalt devient plus important et passe de la charge 2<sup>+</sup> à une charge de 3<sup>+</sup>. Cependant cette situation n'est pas problématique puis que la forme la plus stable du cobalt en milieu aqueux est de 2<sup>+</sup> et potentiel de réduction du Co<sup>3+</sup> est de 1,84 V [26]. Par conséquent milieu aqueux la réaction suivante se produit :



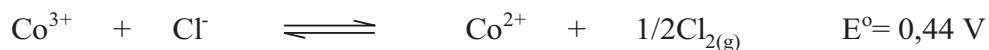
### 5.3) Séparation du nickel et du cobalt

La section précédente a démontré que la couche de nickel extérieure peut être dissoute de manière sélective afin que celle-ci n'interfère pas avec les concentrations en nickel à l'intérieur de l'échantillon. Une fois cette mise en solution terminée, il est nécessaire d'effectuer la séparation du cobalt et du nickel. Cette section traite des résultats obtenus pour les deux résines employés c'est-à-dire la résine échangeuse d'ion et la résine de complexation. De plus cette section montre les résultats obtenus pour l'optimisation des paramètres chromatographiques pour la séparation du nickel et du cobalt.

#### 5.3.1) Résultats pour la séparation avec la résine échangeuse d'anions

La séparation du nickel et du cobalt a été effectuée selon la méthodologie publiée par Kraus et Moores [40]. Suite aux étapes de digestion et de chauffage de l'échantillon dans un creuset de porcelaine, il est possible qu'une quantité de Co<sup>2+</sup> réagit avec l'air pour s'oxyder en Co<sup>3+(26)</sup>. Le Co<sup>3+</sup> ne forme pas de complexe négativement chargé en milieu

chlorhydrique concentré [53]. Par contre, les chlorures en solutions peuvent réduire le  $\text{Co}^{3+}$  par la réaction suivante [26]:



Cette réaction permet donc d'éliminer les ions  $\text{Co}^{3+}$  et de par la suite former le complexe  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ .

Afin de comparer les diverses méthodologies de séparation, une solution mère de Co en milieu HCl 9 M de  $10\,000 \text{ mg L}^{-1}$  ayant un taux d'impuretés de  $108 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  en nickel a été utilisée. La masse de résine employée pour la séparation est de 7,5 g de résine Dowex 1-X8 et le débit d'élution a été ajusté à  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . Le facteur de décontamination obtenu par la méthode de chromatographie ionique est de  $2,8 \pm 0,2 \times 10^6$ . À partir de la solution à  $10\,000 \text{ mg L}^{-1}$  la teneur de cobalt résiduelle dans la fraction de nickel est de  $3,58 \pm 0,02 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Cette approche est donc une méthode de choix pour la séparation du cobalt et du nickel pour des applications en radio-chronologie désirées.

Il est également important de connaître le pourcentage de récupération du nickel malgré le fait que ce dernier ne soit pas retenu lors de cette séparation. La concentration en nickel qui est élue lors de la séparation est de  $107,4 \pm 0,6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  alors que la concentration certifiée est de  $108 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Par conséquent, le pourcentage de récupération du nickel en utilisant la résine échangeuse d'anions est de 99 %. Le nickel n'est pas retenu sur la résine, puisque son énergie de stabilisation du champ cristallin ne favorise pas la formation d'un chloro-complexe négativement chargé en milieux aqueux [28]. La non rétention du nickel est en accord avec les résultats obtenus par Krauss et Moores [41], mais aussi par les résultats obtenus par Mimura *et coll.* [36] ainsi que Kekesi *et coll.* [54].

### 5.3.2) Résultats pour la chromatographie de complexation avec la résine d'Eichrom

Cette section traite de la chromatographie de complexation, qui est une technique alternative à explorer pour la séparation du cobalt et du nickel et ainsi comparer les résultats obtenus de cette technique avec la chromatographie d'échange d'anions afin de déterminer la technique la plus performante.

Suite à la digestion, les complexes  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , sous forme la nitrate, ne posent pas problème pour la remise en solution puisque ceux-ci possèdent une constante de complexation inférieure à celle du le citrate de la résine de complexation. La constante de complexation du citrate avec le nickel est de  $10^{5,4}$  et celle avec le cobalt est de  $10^{5,3}$  comparativement à la complexation avec du nitrate qui est 0,2 pour les deux métaux.

La séparation du cobalt contenant des traces de nickel par la méthodologie proposée par le fournisseur doit se faire en milieu basique entre 8-9. Le pH de précipitation du nickel et du cobalt est d'environ 8 sur la base des diagrammes de Pourbaix et ces deux métaux se retrouvent sous la forme le  $\text{Co}(\text{OH})_2$  et le  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  [26]. Afin d'éviter la précipitation des hydroxydes métalliques, de citrate d'ammonium est ajouté à la solution, ce qui permet de complexer le cobalt et le nickel pour que ceux-ci demeurent sous forme d'espèces ioniques en solution.

Comme pour la séparation par résine échangeuse d'anions, un mL de solution de cobalt à  $10\,000\text{ mg L}^{-1}$  avec comme impureté  $108\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  de nickel a été injecté dans la colonne. Lors de la séparation, il a été possible d'observer un changement de la coloration de la solution dans la colonne, cette dernière étant passée brusquement d'une couleur orangée, couleur caractéristique du  $[\text{Co}(\text{citr})]^{-1}$ , à brunâtre couleur caractéristique du  $\text{Co}(\text{DMG})_2$  [26,55]. Le facteur de décontamination suggéré par le fournisseur à l'aide de cette

technique est de 113 000 alors que le facteur de décontamination expérimentalement obtenu n'est que de  $3,5 \pm 0,1$ .

Contrairement aux informations du tableau 10 fournies par le fournisseur, il y a peu de spécificité du DMG pour le nickel. De plus, Vogel fait mention que la présence de cobalt, de cuivre et de bismuth interfère avec la complexation de du Ni avec le DMG [56]. La constante de formation du  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  est de  $10^{22,5}$  et celle du  $\text{Co}(\text{DMG})_2$  est de  $10^{21,0}$  ce qui correspond à une différence de constante de complexation de seulement de 31 [55]. Puisque pour des fins de radiodation la concentration en cobalt sera toujours de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à celle de Ni, cette méthode de séparation est donc grandement défavorisée.

Récemment, les travaux publiés par Warwick et Coudace ont montré que pour une analyse par scintillation liquide du  $^{63}\text{Ni}$ , la présence de cobalt nuisait à la séparation par chromatographie de complexation, puisque le complexe  $\text{Co}(\text{DMG})_2$  était formé dans la résine [20]. La méthodologie employée pour obtenir une fraction pure en nickel fut la séparation par résine échangeur d'anions en milieu acide chlorhydrique 9 M, ce qui correspond à la méthode proposée pour la séparation dans la section précédente [20].

#### **5.4) Optimisation des paramètres de séparation pour la chromatographie anionique**

Suite aux résultats obtenus dans la section précédente, il a été possible de démontrer que la chromatographie anionique est beaucoup plus efficace pour la séparation du cobalt et du nickel que la chromatographie d'extraction. La première méthode a donc été sélectionnée et certains des paramètres de séparation ont été étudiés et optimisés.

#### 5.4.1) Concentration de l'acide chlorhydrique

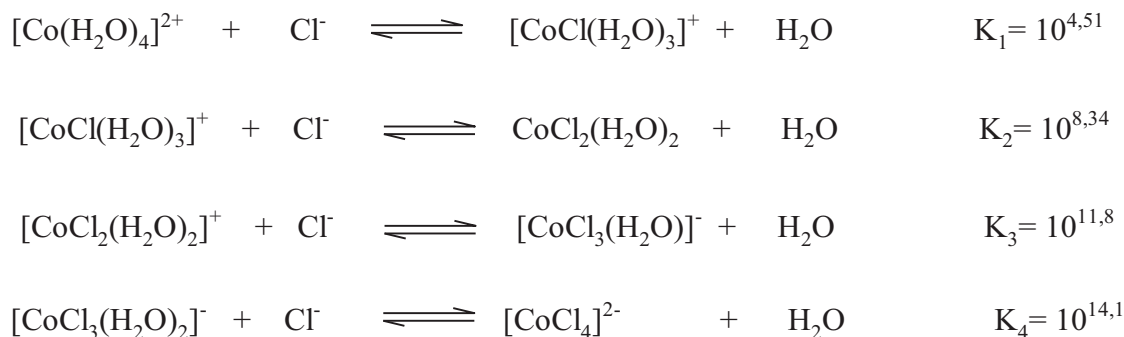
La chromatographie anionique par résine échangeuse d'ions repose sur la complexation du cobalt par les ions chlorures en milieu HCl concentré. Un changement de couleur de la solution est observé lors de la complexation du cobalt avec les chlorures, qui transige d'une couleur magenta lors que la concentration en cobalt est très importante, car ceci est la couleur caractéristique du complexe  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , à bleu très foncé lors de la formation du complexe  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ . Cette observation macroscopique de changement de couleur permet de suivre la réaction de complexation, puis que celle-ci passe par différentes couleurs et différentes intensités. Une étude du changement de couleur de la solution de cobalt à  $10\,000\text{ mg L}^{-1}$  en fonction de la concentration en acide chlorhydrique a été effectuée. La couleur des complexes est résumée dans le tableau 16:

**Tableau 16: Couleur d'une solution cobalt de  $10\,000\text{ mg L}^{-1}$  en fonction de la concentration en acide chlorhydrique**

<b>Concentration en acide chlorhydrique M</b>	<b>Couleur</b>
0-6	Magenta
7	Bleu très pâle
8	Bleu
9-12	Bleu foncé

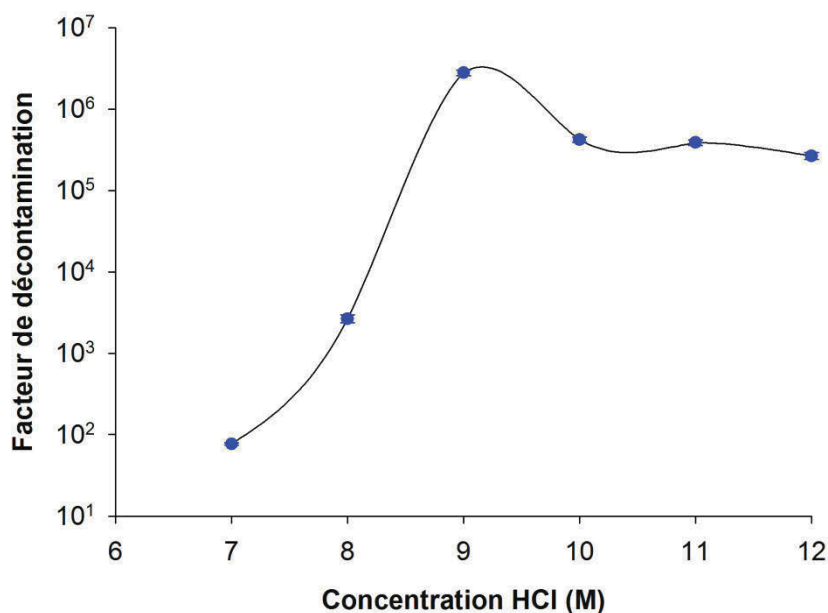
En milieu HCl concentré, les molécules d'eau deviennent moins disponibles pour effectuer une solvation du cobalt, puisque celles-ci ont tendance à créer des sphères de solvation avec les ions  $\text{H}^+$ . Les chlorures de la solution réagissent alors avec le cobalt pour former une nouvelle espèce. Voici les réactions d'équilibre pour la formation du complexe négatif de cobalt en milieu chlorhydrique :





En milieu acide, le complexe  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  se déshydrate et forme un complexe tétraédrique [28]. Pour que le complexe  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  soit formé, il est nécessaire que 4  $\text{Cl}^-$  effectuent une réaction d'échange avec les molécules d'eau du  $\text{Co}^{2+}$  et que ce complexe soit favorable thermodynamiquement. La valeur de la constante de formation de l'espèce  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  est favorable thermodynamiquement puisqu'elle est de  $10^{14,1}$  [53]. À partir des réactions d'équilibre présentées précédemment, deux composés pourront s'adsorber avec la résine : le  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  et le  $[\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ .

Il existe ainsi un lien entre la couleur de la solution et le facteur de décontamination. La concentration d'acide chlorhydrique déplace l'équilibre vers les produits qui favorise la formation du  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  réduisant la présence de complexes neutres ou de complexes positivement chargés qui seraient non retenus. Différentes séparations ont été effectuées afin de voir l'effet du facteur de décontamination en fonction de la concentration en acide et ainsi déterminer la concentration optimale pour la séparation. Les résultats obtenus sont représentés à la figure 17.



**Figure 17: Facteur de décontamination en fonction de la concentration en acide chlorhydrique pour la résine échangeuse d'anions Dowex 1-X8**

La figure 17 montre que le maximum que le facteur de décontamination est maximal à une concentration de 9 M, ce qui signifie qu'à cette concentration en chlorure, les complexes de cobalt négativement chargés sont adsorbés sur la résine. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Kraus et Moores, et de Mimura et Kekesi qui ont obtenu les mêmes résultats pour l'adsorption du cobalt, et ce quelle que soit la concentration en cobalt de la solution utilisée [36,41,54]

À des concentrations inférieures à 7 M, le cobalt a une plus grande affinité pour l'éluant que pour la résine, car la concentration en chlorures n'est pas assez importante pour favoriser la formation des chloro-complexes  $[\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^{1-}$  et  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ . Ce n'est qu'à partir d'une concentration de 7 M que la couleur bleue caractéristique du complexe  $[\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^{1-}$  ou du complexe  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  apparaît et qu'il est possible de voir l'adsorption de celui-ci sur la résine. Les facteurs de décontamination pour des concentrations de 7 M et

de 8 M en acide chlorhydrique ne sont que de  $10^{1,89}$  et de  $10^{3,44}$ . La concentration en cobalt dans la fraction nickel devient trop importante et interfère pour l'analyse en ICP-MS. Ces résultats concordent avec ceux de Kekesi *et coll.* ainsi que ceux Coleman qui ont démontré par spectroscopie UV-Vis que le spectre d'absorption à 7 et 8 M est plus faible et que ce n'est qu'à partir d'une concentration de 9 M que le spectre d'absorption en UV-Vis devient beaucoup plus intense. Ces derniers ont conclu que la formation du complexe  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  était grandement favorisée [44, 54].

À partir d'une concentration de 9 M en HCl, le facteur de décontamination est de  $10^{6,45}$ , ce qui signifie que les chlorures favorisent principalement la formation du complexe  $[\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$  et du complexe  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ . La forte rétention du complexe  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  est expliquée par son interaction avec la résine qui favorise l'adsorption des complexes ayant des charges plus élevées puisque le lien électrostatique entre la résine et le complexe dépend de la charge. Dans le cas du complexe  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  la charge est -2, ce qui permet de déloger le chlorure de charge -1 [26].

Le complexe  $[\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$  est préférablement retenu par la résine que le  $\text{Cl}^-$ , car cet ion possède une plus grande taille et un nombre de coordination plus important ce qui favorise l'adsorption de celui-ci [26]. L'ion chlorure est échangé par le complexe  $[\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$  au site d'échange [37].

Cependant, à des concentrations supérieures en acide chlorhydrique à 9 M, une diminution du facteur de décontamination a été observée. Ce phénomène peut être le résultat de la compétition entre les ions  $\text{Cl}^-$  et  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ . Cette hypothèse est basée sur les travaux de Krauss et Moores qui ont montré expérimentalement qu'à une concentration de 12 M, une teneur en  $\text{Cl}^-$  de  $10,86 \text{ mol kg}_{\text{résine}}^{-1}$  est adsorbée [57]. L'hypothèse proposée est qu'il y a donc un effet de compétition du chlorure qui nuit à l'adsorption du  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  et du

$[\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^{1-}$  au site de d'échange, ce qui fait, par conséquent, diminuer le facteur de décontamination de la fraction de nickel [57].

Les résultats obtenus pour cette section ont démontré l'importance de la concentration en HCl pour la séparation. De plus, il a été possible de déterminer la concentration optimale nécessaire pour la séparation du cobalt et du nickel, qui est de 9 M.

#### 5.4.2) Profil d'élution du nickel et du cobalt pour la séparation

Un volume de 1 mL de solution, dont la teneur en cobalt est de  $10\,000\text{ mg L}^{-1}$  et qui contient  $108\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  d'impureté de nickel, a été injecté dans la colonne contenant la résine échangeuse d'ions. La séparation a été effectuée en utilisant une masse de 7,5 g de résine, ce qui correspond à un volume 7,65 mL. Des fractions de volume de 1 mL ont été récoltées ainsi que quantifiées par ICP-MS. Le profil d'élution du nickel est représenté sur la figure 18.

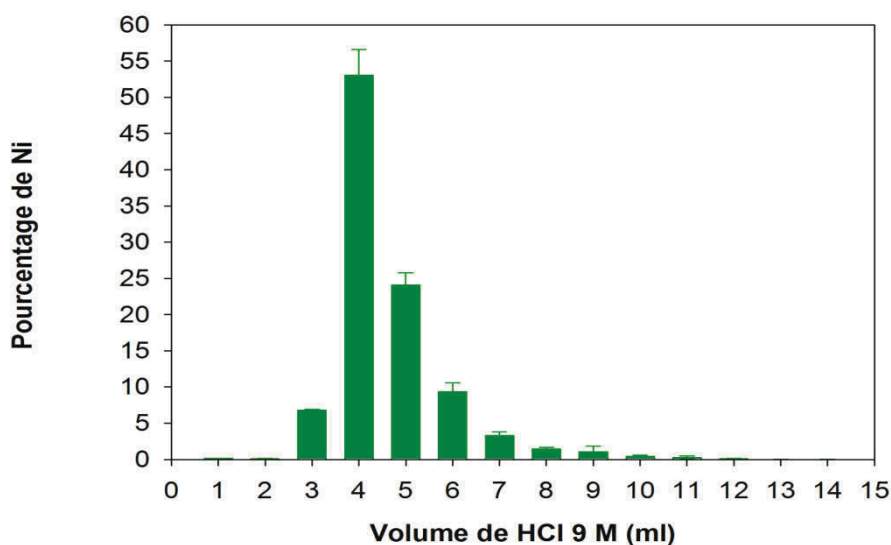
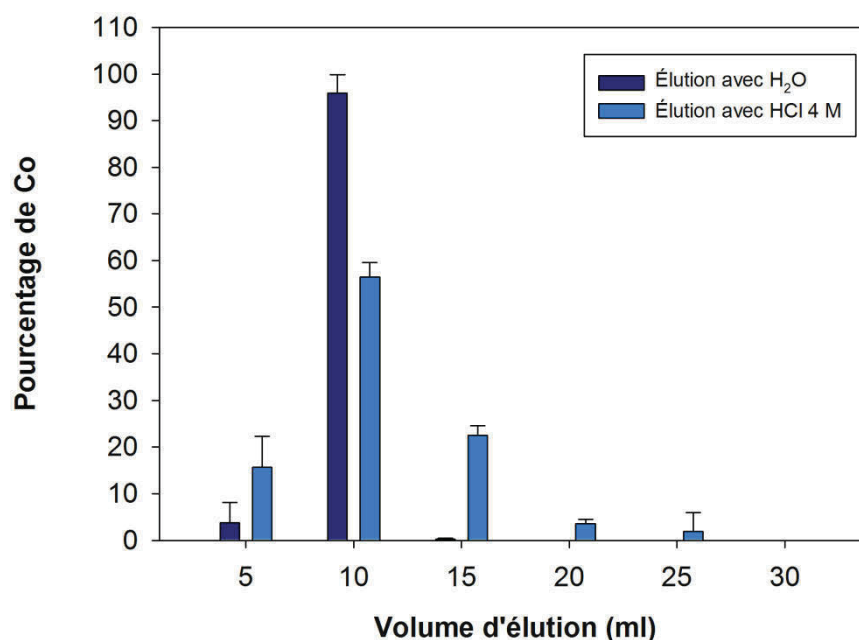


Figure 18: Profil d'élution du nickel

Le volume requis pour récupérer la majorité du nickel est de 12 mL. Lorsque le volume d'échantillon est injecté dans la colonne, le nickel diffuse à travers de la résine ce qui crée un gradient de concentration du nickel dans celle-ci. Ce phénomène de diffusion peut expliquer en partie que le volume récupéré n'est pas de 1 mL, mais de 12 mL. De plus, les électrolytes non retenus interagissent avec la résine par des interactions faibles de type London, ce qui crée des phénomènes d'adsorption et de désorption du nickel. Ceci a pour effet de ralentir l'élution de ce dernier, résultant en un plus grand volume d'élution [58].

Le profil d'élution a été effectué pour le cobalt à l'aide deux solutions de rinçage différentes, soit l'acide chlorhydrique 4 M et de l'eau nanopure. Ces profils d'élution sont représentés à la figure 19.



**Figure 19: Profil d'élution du cobalt et l'acide chlorhydrique de 4 M et de l'eau**

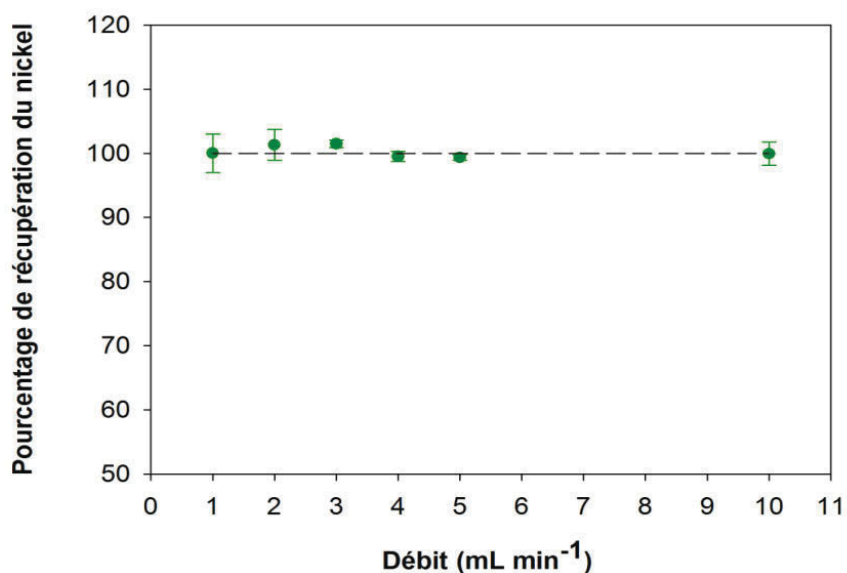
Le profil d'élution montre que le cobalt nécessite un volume de rinçage d'environ 15 mL en utilisant l'eau et de 25 mL avec l'acide chlorhydrique 4 M. Le complexe de cobalt,

même fixé sur la résine, demeure néanmoins en équilibre avec les ions chlorures et les molécules d'eau de la phase mobile. Pour favoriser l'élution, il faut que la concentration en acide chlorhydrique dans la colonne devienne inférieure à 9 M pour que l'équilibre chimique se déplace vers la formation d'un complexe de cobalt positivement chargé et que ce dernier soit désorbé de la résine par effet électro-répulsif avec l'amine quaternaire  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$  de la résine.

Lorsque l'acide chlorhydrique 4 M est ajouté dans la résine, le complexe adsorbé sur la résine passe de la forme  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  à la forme  $[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  ou  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , ce qui permet sa diffusion et migrer à travers la résine vers la phase mobile permettant ainsi la récupération totale du cobalt. Ce processus est le même pour l'eau. Cependant, l'eau ne contenant pas de  $\text{Cl}^-$ , la formation du complexe  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  est nettement favorisée. La raison pour laquelle l'eau peut remplacer les chlorures au niveau du complexe négativement chargé est que celle-ci est un meilleur ligand que le chlorure. Le complexe hydraté est donc favorisé par rapport au chlorure [28].

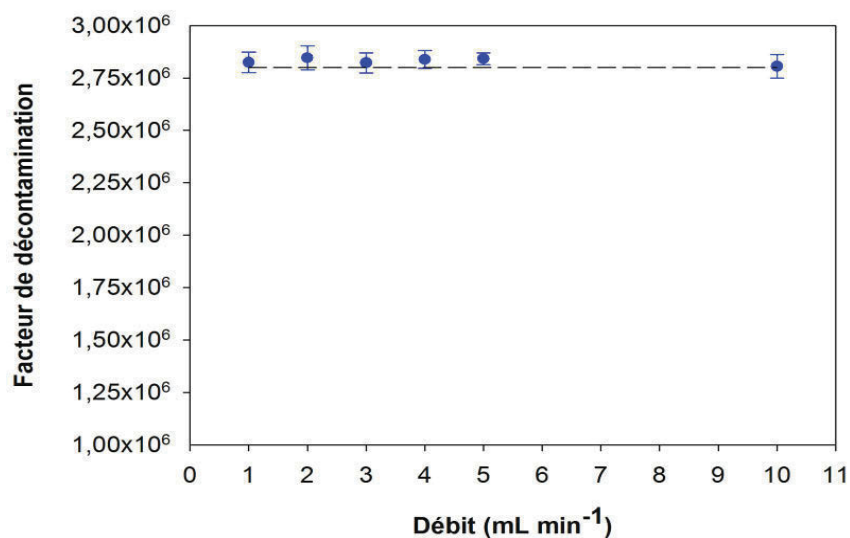
#### 5.4.3) Débit de séparation

La séparation est effectuée en utilisant un débit d'élution de  $1 \text{ mL min}^{-1}$  et de rinçage de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . Le temps nécessaire pour éluer le nickel est d'environ 10 minutes et le rinçage du cobalt est d'environ 15 minutes. L'effet du débit de la pompe sur la cinétique d'échange a été étudié afin de réduire le temps nécessaire à la séparation. Le pourcentage de récupération du nickel est représenté à la figure 20.



**Figure 20: Pourcentage de récupération du nickel en fonction du débit d'élution**

La figure 20 montre que le débit n'influence pas le pourcentage de récupération et qu'il est possible de récupérer 100 % du nickel même à un débit de 10 mL min<sup>-1</sup>. Les fluctuations des valeurs proviennent des erreurs analytiques de l'instrument. Par contre il est important d'évaluer l'effet du débit de la pompe sur l'efficacité du facteur de décontamination pour la séparation du nickel et du cobalt. Ce test permet de déduire si la cinétique d'échange entre le  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  et le  $\text{Cl}^-$  de la résine est rapide ou lente. Si la cinétique est trop lente, la séparation à débit rapide aura une influence négative sur le facteur de décontamination et celui-ci aura une valeur plus faible que  $2,8 \times 10^6$ . La figure 21 montre le pourcentage d'efficacité de la séparation en fonction du débit d'élution:



**Figure 21: Facteur de décontamination en fonction du débit d'élution**

Les résultats présentés à la figure 21 montrent que les débits entre 1 et 10 mL min<sup>-1</sup> n'affectent pas le facteur de décontamination. La vitesse de 10 mL min<sup>-1</sup> correspond à la vitesse maximale de rinçage étudiée puisque celle-ci correspond à la vitesse maximale de la pompe péristaltique. Ces résultats concordent avec les travaux de Mimura *et coll.* ont démontré que la séparation peut être effectuée à des débits supérieurs à 10 mL min<sup>-1</sup> même jusqu'à 50 mL min<sup>-1</sup> sans que l'efficacité de la séparation soit altérée [36].

Le volume d'eau requis pour le rinçage complet du cobalt avec un débit de 10 mL min<sup>-1</sup> est resté inchangé, c'est-à-dire 10 mL. Un autre test a été effectué pour le rinçage du cobalt dans la résine avec de l'acide chlorhydrique 4 M et il était impossible de rincer le cobalt de la résine. La bande bleue du cobalt caractéristique du complexe de  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  migre du sommet de la colonne, où la majorité du complexe est fixé, au centre de celle-ci. Après le passage de 50 mL de HCl 4 M, la bande bleue du cobalt est restée au centre de la résine ce qui signifie que la cinétique de décomplexation du  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  est plus lente que le débit en milieu HCl 4 M.



#### 5.4.4) Masse de résine

La résine Dowex 1-X8 est caractérisée par 1,2 meq de sites d'échange d'ions par gramme de résine. Le tableau 17 montre le lien entre la masse de résine utilisée et le facteur de décontamination.

**Tableau 17: Facteur de décontamination en fonction de la masse de résine**

<b>Masse (g)</b>	<b>Facteur de décontamination (n=3)</b>
3,4997	$1,0 \pm 0,1 \times 10^6$
5,0006	$2,0 \pm 0,2 \times 10^6$
7,5013	$2,8 \pm 0,2 \times 10^6$

Lorsque la masse de la résine passe d'environ 3,5 g à environ 5,0 g, le facteur de décontamination devient plus important et ce dernier change de  $1,0 \pm 0,1 \times 10^6$  à  $2,0 \pm 0,2 \times 10^6$  ce qui correspond à une augmentation de la performance de 100 %. Par contre, lorsque la masse de résine est changée de 5,0 g à 7,5 g le facteur de décontamination devient moins important, puisqu'il change de  $2,0 \pm 0,2 \times 10^6$  à  $2,8 \pm 0,2 \times 10^6$ . Plus la masse de résine est grande, plus le nombre de sites d'échange est important, plus il est possible de retenir de cobalt.

Cependant le facteur de décontamination semble tendre vers une valeur limite qui correspondrait à l'efficacité maximale de la séparation avec l'acide chlorhydrique 9 M. Il est difficile de déterminer théoriquement quelle sera la valeur limite dans les conditions

expérimentales présentes avec seulement 3 points. D'autres séparations seront nécessaires avec des masses supérieures à 7,5 g afin d'obtenir plus d'informations sur le facteur de décontamination en fonction de la masse de résine utilisée.

#### 5.4.5) Taille des particules

La taille des particules affecte également l'efficacité de séparation puisque des particules de résine trop grosses ne permettent pas un contact optimal avec la solution, car la diffusion interne des ions n'est pas optimale [38]. Une séparation a été effectuée en utilisant la résine Dowex 1-X8 avec une taille de particules de 149 à 297  $\mu\text{m}$  et une autre résine Dowex 1-X8 avec pour taille de particules de 74 à 149  $\mu\text{m}$ . Pour cette étude, la masse de résine utilisée pour la séparation était dans les deux cas de 3,5 g. Le tableau 18 compare les valeurs de facteur de décontamination du cobalt en fonction de la taille des particules de la résine Dowex 1-X8 :

**Tableau 18: Facteur de décontamination en fonction de la taille des particules de la résine pour une masse de 3,5 g de Dowex 1-X8**

<b>Mesh</b>	<b>Taille de particule <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Facteur de décontamination</b>
50-100	149-297	$450 \pm 20$
100-200	74-149	$1,0 \pm 0,1 \times 10^6$

Le facteur de décontamination pour une résine de 149 à 297  $\mu\text{m}$  est de  $450 \pm 20$  et passe à une valeur de  $1,0 \times 10^6 \pm 0,1$  pour une résine de 74 à 149  $\mu\text{m}$ . Ceci confirme des particules plus grandes ont une surface de contact moins importante et par conséquent une interaction moins grande avec la solution, ce qui entraîne une diminution du facteur de décontamination [37]. Le facteur de décontamination avec des mesh de 100-200 est donc nettement supérieur à celui de 50-100. Comme les résultats avec la Dowex 1-X8 de mesh

de 100-200 étaient très satisfaisants, le choix de cette résine a été privilégiée, par contre il serait intéressant de comparer avec des mesh de 200-400 afin de vérifier si le facteur de décontamination serait le même ou supérieur.

#### 5.4.6) Pourcentage de réticulation

La publication de Krauss et Moore ne fait aucunement mention de l'effet du pourcentage de réticulation sur l'efficacité de la séparation du cobalt et du nickel. Pour être en mesure de sélectionner la bonne résine anionique Dowex 1, une étude du facteur de décontamination en fonction de trois différents pourcentages de réticulation a été effectuée. Le but est de déterminer lequel pourcentage de réticulation aurait le plus grand facteur de décontamination pour la séparation du cobalt et du nickel. Les pourcentages étudiés sont 2, 4 et 8%. La masse utilisée pour la séparation est de 7,5 g de résine. Le tableau 19 résume les valeurs obtenues pour le facteur de décontamination du cobalt :

**Tableau 19: Facteur de décontamination et pourcentage de réticulation de la résine**

<b>Pourcentage de réticulation</b> %	<b>Facteur de décontamination</b>
2	$6,0 \pm 0,6 \times 10^4$
4	$2,00 \pm 0,1 \times 10^6$
8	$2,8 \pm 0,2 \times 10^6$

Le meilleur choix pour la séparation du cobalt et du nickel en milieu acide chlorhydrique 9 M est la résine Dowex 1-X8 ayant un pourcentage de réticulation de 8 % qui a obtenu un facteur de décontamination de  $2,8 \pm 0,2 \times 10^6$ . Ceci confirme l'hypothèse en partie, que plus la réticulation est importante, plus le facteur de décontamination est important. La

résine ayant une réticulation de 4% de réticulation peut être une alternative intéressante, mais tout de même moins performante avec un facteur de décontamination de  $2,0 \pm 0,1 \times 10^6$ . Le choix à proscrire est la résine une réticulation de 2% et dont le facteur de décontamination est de seulement  $6,0 \pm 0,6 \times 10^4$ .

Les résines ayant un pourcentage de réticulation moins important sont capables d'absorber plus de solvant et cette absorption fait en sorte que plus de molécules d'eau et d'ions HCl entourent les sites d'échange. Ceci entraîne une diminution de la capacité de la résine [37]. Ce qui explique que la résine Dowex 1-X2, ayant le pourcentage de réticulation le plus faible possède facteur de décontamination, car cette résine possède une plus grande capacité d'absorption de solvant qui vient ainsi bloquer certains sites d'échange [37-38].

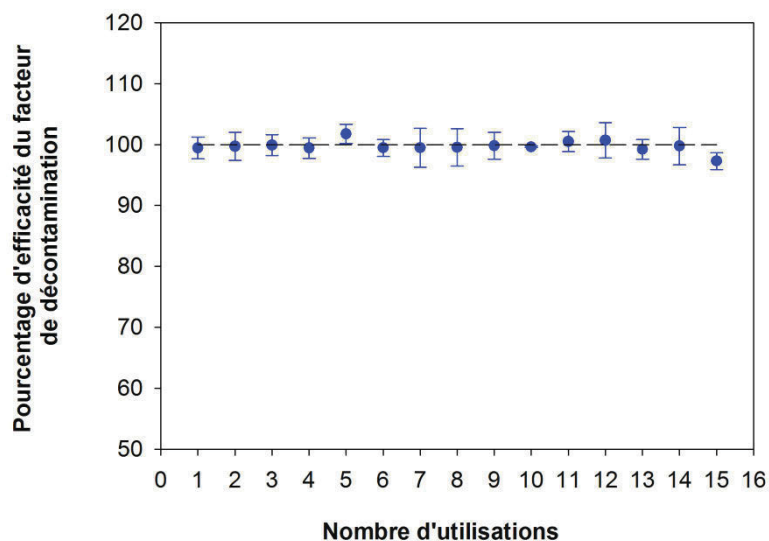
Cependant, d'autres expériences avec des résines ayant des réticulations plus grandes que 8% sont nécessaires. Les pores des billes de résines sur ayant des pourcentages de réticulations élevés sont plus petits et ainsi peuvent réduire la diffusion interne du complexe vers les sites d'échange ionique [37]. Ceci pourrait avoir comme effet de diminuer la valeur du facteur de décontamination.

En guise conclusion partielle, basée sur les résultats obtenus dans cette étude, les meilleures conditions pour la purification du cobalt est une concentration en acide chlorhydrique est de 9 M, une masse de résine nécessaire est de 7,5 g, une taille des particules est de 74-149  $\mu\text{m}$  (mesh 100-200) et finalement un pourcentage de réticulation de 8%. De plus, le débit ne semble pas affecter l'efficacité de la séparation et il est donc possible d'effectuer la séparation du cobalt et du nickel avec un rinçage et d'élution de  $10 \text{ mL min}^{-1}$ . Par contre il est important de mentionner qu'une mauvaise préparation, de la colonne contenant la résine, en ce qui a trait au compactage de celle-ci, peut venir diminuer la valeur du facteur de décontamination. Un compactage inadéquat laisse une quantité d'air entre les billes de résine causant une diminution du contact entre la solution

et la résine. À un débit de  $10 \text{ mL min}^{-1}$ , lorsque la résine n'est pas bien compactée dans la colonne, il est possible de voir la formation de bulles à l'intérieure de la colonne. Ceci a pour effet de diminuer le facteur jusqu'à un facteur de 10. Trois essais avec une préparation de la colonne, en effectuant une compression manuelle au détriment de l'utilisation du vide pour compacter la résine, ont donné un facteur de décontamination de  $1,000 \pm 0,001 \times 10^5$  en utilisant une masse de 7,5 g de résine. Ce résultat démontre l'importance de la préparation de la colonne.

#### 5.4.7) Utilisation multiple de la résine

Une étude de la réutilisation de la résine a été effectuée afin de déterminer si celle-ci pouvait garder la même efficacité après plusieurs utilisations dans l'optique de générer moins de déchets chimiques. La figure 22 montre les résultats obtenus pour l'utilisation multiple :



**Figure 22: Pourcentage d'efficacité du facteur de décontamination en fonction du nombre d'utilisations**

La figure 22 montre que la résine échangeuse d'anions peut être utilisée à 14 répétitions avant d'observer une diminution de son efficacité qui passe alors de 100 % à 98 %. Par contre, cette diminution n'est pas statistiquement significative. La moyenne de l'efficacité pour les 15 séparations est de  $99 \pm 3$  %. Ceci démontre bien la résistance de la résine au HCl 9 M.

Par contre, il est important de considérer que la source de  $^{60}\text{Co}$  émet des rayons  $\gamma$  de très haute énergie et capables d'affecter la résine. Deux études sur l'effet des rayons  $\gamma$  sur une résine ont été effectuées avec une source de 185 TBq [59-60]. Lorsque les rayons  $\gamma$  interagissent avec la résine, il y a production de radicaux chimiques et ceux-ci vont réagir avec les chlorures en solution. L'amine quaternaire peut être clivée et former un radical benzénique. Les résultats ont démontré que dans l'acide chlorhydrique 9 M la résine échangeur d'anions perdait 20 % de son efficacité après seulement une utilisation à cause de la radiolyse.

#### **5.4.8) Facteur de décontamination du fer et du zinc**

Les impuretés autres que le nickel, provenant de la fabrication de la source de radio-cobalt, sont le fer et le zinc à l'état de traces. Le  $^{58}\text{Fe}$  et le  $^{64}\text{Zn}$  sont des interférences isobariques du  $^{58}\text{Ni}$  et du  $^{64}\text{Ni}$ . L'avantage de la technique utilisant la résine échangeuse d'anions est que plusieurs métaux peuvent être adsorbés en même temps. Le facteur de décontamination a été calculé pour s'assurer que ces deux isotopes n'interfèrent pas dans la mesure du ratio isotopique. Le facteur de décontamination du fer est de  $55\,000 \pm 700$  et celui du zinc est de  $176\,000 \pm 4000$ . Sachant que ces éléments seront à l'état de traces dans la source de  $^{60}\text{Co}$ , la concentration résiduelle du zinc et du fer est trop faible pour qu'elle puisse causer une interférence isobarique.

## 5.5) Analyse du cobalt et du nickel par spectrométrie de masse inorganique

Cette section a pour but d'expliquer l'utilisation de la spectrométrie de masse inorganique couplée à un plasma induit afin de déterminer les limites de détection et de quantification de l'instrument, pour être en mesure de quantifier le  $^{59}\text{Co}$  ainsi que les différents isotopes du nickel. De plus, cette section étudie les différents interférents (effet de matrice, ions moléculaires) pouvant fausser l'analyse du nickel. Finalement, une analyse des différents ratios isotopiques des différents isotopes du nickel a été effectuée et comparée avec les valeurs de la littérature afin de déterminer quel ratio est le plus adéquat pour des fins de radio-chronométrie. Tous ces paramètres ont été analysés par les deux systèmes d'injection, le nébuliseur pneumatique et l'APEX.

### 5.5.1) Sensibilité et limite de détection et de quantification instrumentale

La sensibilité instrumentale a été déterminée en comparant les deux techniques d'injection de l'échantillon qui sont l'injecteur pneumatique et le désolvateur APEX pour le cobalt et pour les isotopes de nickel. Les résultats obtenus sont présents dans le tableau 20.

**Tableau 20: Valeurs de la pente du nébuliseur pneumatique et de l'APEX**

Éléments	Pente Nébuliseur pneumatique ( $\mu\text{g L}^{-1} \text{ cps}^{-1}$ )	Pente Nébuliseur APEX ( $\mu\text{g L}^{-1} \text{ cps}^{-1}$ )	Ratio pente APEX/Pneumatique
$^{59}\text{Co}$	66798	374361	5,604
$^{60}\text{Ni}$	3298	19654	5,959
$^{61}\text{Ni}$	6,2333	36,92	5,923
$^{62}\text{Ni}$	65,89	399,4	6,062

À partir de résultats obtenus dans le tableau 20, il est possible de conclure que l'analyse spectrométrique avec le nébuliseur pneumatique est moins sensible que l'APEX. Le désolvateur APEX obtient une sensibilité analytique 6 fois plus importante que celui avec le nébuliseur pneumatique. Cette augmentation de la sensibilité va dans la même direction que les résultats obtenus par Larivière *et coll.* pour le radium [25]. Sachant que l'APEX est plus sensible, les limites de détection et de quantification ont été évaluées afin de déterminer si ces dernières diminuaient proportionnellement. Les résultats obtenus pour les mesures de limites de détection et de quantification pour les deux systèmes nébulisation sont présentés dans le tableau 21.

**Tableau 21: Limite de détection et de quantification pour le nébuliseur pneumatique et le désolvateur APEX**

Éléments	LDD (ng L <sup>-1</sup> )	LDQ (ng L <sup>-1</sup> )	APEX LDD (ng L <sup>-1</sup> )	APEX LDQ (ng L <sup>-1</sup> )
<sup>59</sup> Co	2	8	1	3
<sup>60</sup> Ni	51	171	44	158
<sup>61</sup> Ni	66	219	53	173
<sup>62</sup> Ni	59	195	48	159

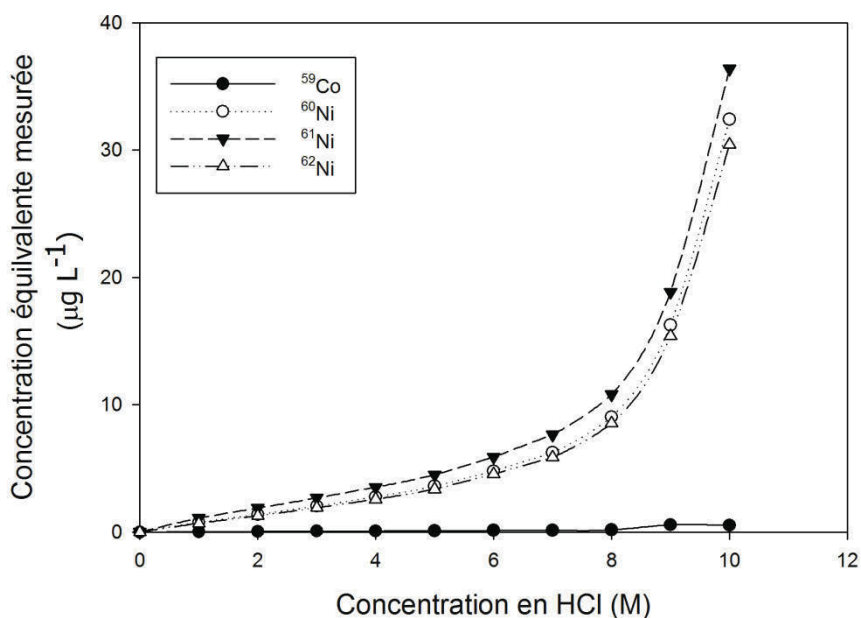
Il est possible de constater que les limites de détection et de quantification du cobalt sont plus faibles en spectrométrie de masse inorganique couplée à un plasma induit que pour le nickel autant en nébuliseur pneumatique qu'en APEX. Ceci peut s'expliquer par le fait que le bruit de fond instrumental est plus élevé pour le nickel que pour le cobalt. De plus, les limites de détection obtenues sont plus faibles en utilisant l'APEX que le nébuliseur pneumatique. Par contre, le gain est petit comparativement à la sensibilité précédemment obtenue. Ceci peut s'expliquer par une augmentation du bruit de fond instrumental qui limite la capacité de la mesure.



En comparant les deux techniques d'injection, il est possible de conclure que l'APEX est un meilleur choix que le nébuliseur pneumatique en termes de sensibilité et de limites de détection et de quantification.

### 5.5.2) Effet de matrice

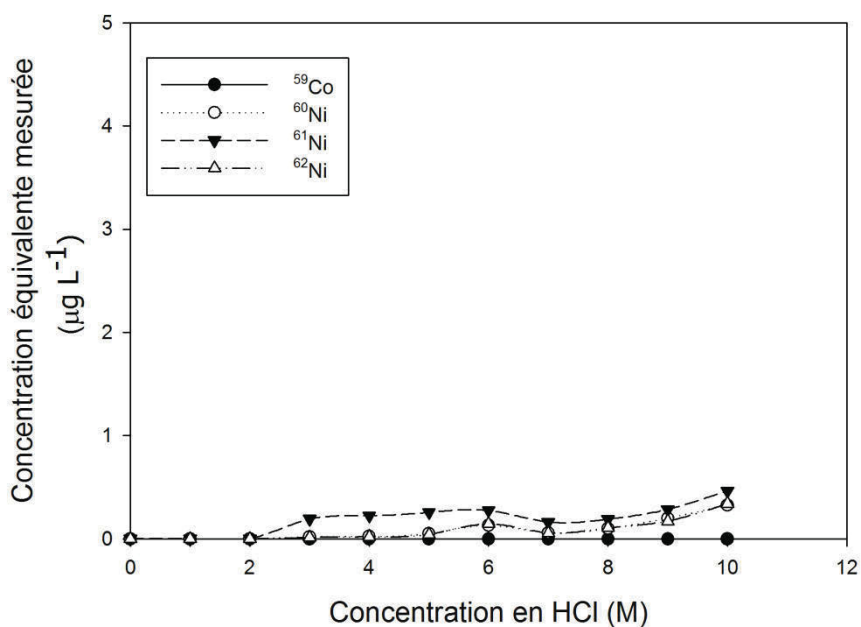
Une étude a démontré que la concentration en chlorure pouvait influencer la mesure des rapports  $m/z$  51, 54, 56 et 80 [61]. Comme le processus de séparation par résine échangeuse d'anions s'effectue en milieu chlorhydrique concentré, une étude du signal en fonction de la concentration en acide chlorhydrique a été effectuée afin d'observer si ce dernier aurait un impact sur les isotopes 59, 60, 61 et 62 comparativement à une matrice d'acide nitrique. Les résultats obtenus pour cette étude sont présentés à la figure 25 :



**Figure 23: Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur la mesure des isotopes 59, 60, 61 avec nébuliseur pneumatique**

La figure 23 montre que pour l'isotope 59 du cobalt, la concentration n'est pas affectée par la matrice HCl. Ce n'est qu'à une concentration de 9 M où une légèrement augmentation du signal est observée. Par contre, les isotopes 60, 61 et 62 du nickel sont fortement affectés par la concentration en acide chlorhydrique. La concentration mesurée dans une matrice d'acide chlorhydrique 9 M, qui est la condition pour la séparation en utilisant la résine échangeuse d'anions, est de  $16,3 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le  $^{60}\text{Ni}$ , de  $18,8 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le  $^{61}\text{Ni}$  et finalement de  $15,4 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le  $^{62}\text{Ni}$ . L'augmentation du signal pourrait être causée par des interférences moléculaires comme  $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$  à un m/z de 60,  $^{24}\text{Mg}^{37}\text{Cl}$  et  $^{26}\text{Mg}^{35}\text{Cl}$  pour un m/z de 61 et  $^{25}\text{Mg}^{37}\text{Cl}$  pour un m/z de 62 [62].

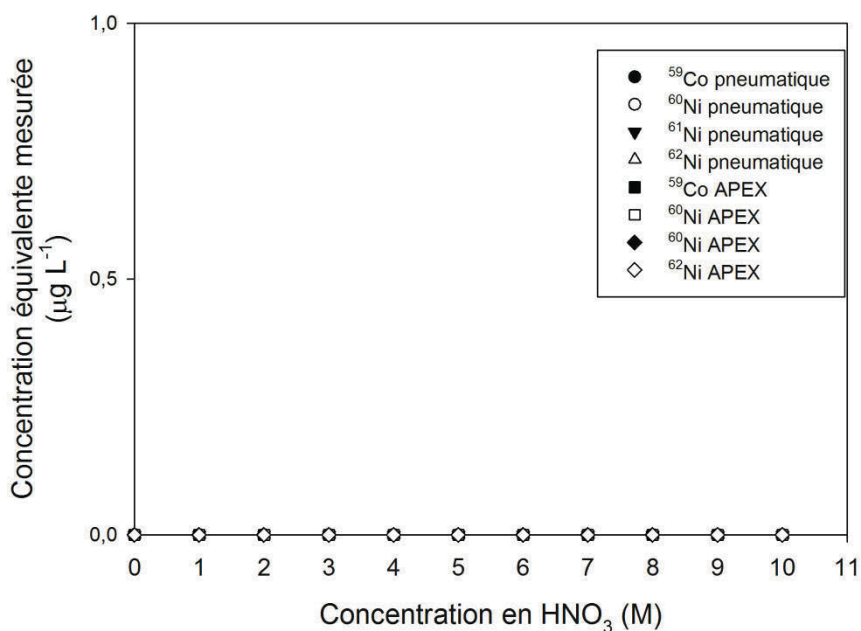
Une analyse similaire a été effectuée avec le désolvateur APEX dont les résultats sont présentés à la figure 24 :



**Figure 24: Influence de la concentration d'acide chlorhydrique sur la mesure des isotopes 59, 60, 61 avec le désolvateur APEX**

La figure 24 montre que les isotopes 60, 61 et 62 sont moins affectés par la concentration en acide chlorhydrique en utilisant le désolvateur APEX. À une concentration de 9 M en acide chlorhydrique, le signal mesuré correspond à  $0,33 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le  $^{60}\text{Ni}$ , de  $0,38 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le  $^{61}\text{Ni}$  et de  $0,340 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le  $^{62}\text{Ni}$ . Ce type d'injection permet donc d'éliminer une grande partie de la matrice qui nuit à la mesure du nickel comparativement au nébuliseur pneumatique. Cependant la présence de chlorures dans l'échantillon nuit à l'analyse en APEX. Il serait intéressant de comparer avec un acide chlorhydrique de plus haute pureté afin de vérifier l'effet de celui-ci sur le bruit de fond instrumental.

Une analyse de l'effet de la concentration en acide nitrique, dont la concentration varie de 1 à 10 M, sur le signal des isotopes  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{61}\text{Ni}$  et  $^{62}\text{Ni}$  a été effectuée autant en APEX qu'avec le nébuliseur pneumatique. Les résultats obtenus pour la chambre de nébulisation pneumatique et l'APEX sont présentés à la figure 25 :



**Figure 25: Influence de la concentration en acide nitrique avec le nébuliseur pneumatique et l'APEX**

Il est possible de constater que l'acide nitrique n'affecte pas le bruit de fond du  $^{59}\text{Co}$ , du  $^{60}\text{Ni}$  du  $^{61}\text{Ni}$  et du  $^{62}\text{Ni}$  et ce à n'importe quelle concentration d'acide nitrique.

Suite aux résultats obtenus dans cette section, il est possible de conclure que le désolvateur de type APEX est plus adéquat que le nébuliseur pneumatique, car il permet de minimiser le bruit de fond causé par la forte concentration en acide chlorhydrique. De plus, les résultats obtenus montrent qu'il est préférable de travailler en milieu nitrique qu'en milieu chlorhydrique pour la mesure en ICP-MS puisque cet acide n'interfère pas sur le signal.

### 5.5.3) Ratio isotopique

La mesure des ratios isotopiques est un outil d'analyse qui permet de discriminer la teneur de l'isotope  $^{60}\text{Ni}$  naturel de l'isotope  $^{60}\text{Ni}$  provenant de la désintégration du radio-cobalt. Tout d'abord, le tableau 22 présente les différents isotopes de nickel ainsi que leur abondance naturelle [21]:

**Tableau 22 : Isotopes de nickel et leur abondance naturelle**

Isotopes	Abondance naturelle (%)
$^{58}\text{Ni}$	68,0769
$^{60}\text{Ni}$	26,2232
$^{61}\text{Ni}$	1,13996
$^{62}\text{Ni}$	3,63452
$^{64}\text{Ni}$	0,92569

Dans cette section, les différents ratios du  $^{60}\text{Ni}$  avec les autres isotopes du nickel ont été mesurés et comparés avec les valeurs théoriques. Les valeurs de ces ratios sont résumées dans le tableau 23.

**Tableau 23: Valeurs des ratios isotopiques pour un temps de maintien de 50 000  $\mu\text{s}$  en ICP-MS**

<b>Ratio</b>	<b>Ratio mesuré (n=5)</b>	<b>Ratio théorique</b>	<b>Écart (%)</b>
$^{60}\text{Ni}/^{58}\text{Ni}$	0,4011	0,3834	5
$^{60}\text{Ni}/^{61}\text{Ni}$	22,90	23,00	0,4
$^{60}\text{Ni}/^{62}\text{Ni}$	6,819	7,226	6
$^{60}\text{Ni}/^{64}\text{Ni}$	41,66	28,68	45

Le ratio  $^{60}\text{Ni}/^{58}\text{Ni}$  obtenu par spectrométrie de masse inorganique est de 0,4011 et la valeur calculée à partir des abondances naturelles est de 0,3834. L'isotope  $^{58}\text{Ni}$  possède comme interférence moléculaire  $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$ , ce qui aurait pour effet d'augmenter le bruit instrumental pour  $m/z$  58 [26]. Le ratio isotopique du  $^{60}\text{Ni}/^{61}\text{Ni}$  obtenu expérimentalement est de 22,90 et la valeur théorique est de 23,00 ce qui correspond à un écart de 0,4 %. Le ratio isotopique pour le  $^{60}\text{Ni}/^{64}\text{Ni}$  est celui qui possède le plus grand écart avec la valeur théorique. La première hypothèse serait la présence de l'isotope  $^{64}\text{Zn}$  comme interférence isobarique qui augmenterait le bruit de fond. Cependant celle-ci est invalidée, car il serait nécessaire d'avoir une bonne concentration en zinc dans l'échantillon. Il est plus probable qu'un adduit chargé provenant de la combinaison  $^{40}\text{Ar}^{24}\text{Mg}^+$  soit responsable de ce bruit de fond, mais ceci reste à déterminer. Comme le  $^{64}\text{Ni}$  est peu abondant comparativement aux autres isotopes, il est possible que le bruit de fond soit trop élevé pour cet isotope et le ratio signal / bruit n'est pas été maximisé ce qui fait que la détection est plus faible.

Une autre analyse du ratio isotopique a été effectuée, mais avec le désolvateur APEX afin de le comparer avec le nébuliseur pneumatique avec un temps de maintien de 50 000  $\mu$ s. Les résultats pour les ratios isotopiques  $^{60}\text{Ni}/^{61}\text{Ni}$  et  $^{60}\text{Ni}/^{62}\text{Ni}$  sont résumés dans le tableau 24

**Tableau 24: Valeurs des ratios isotopiques avec l'APEX**

<b>Ratio <math>^{60}\text{Ni}/^{61}\text{Ni}</math> (n=5)</b>	<b>Écart avec ratio théorique <math>^{60}\text{Ni}/^{61}\text{Ni}</math> (%)</b>	<b>Ratio <math>^{60}\text{Ni}/^{62}\text{Ni}</math> (n=5)</b>	<b>Écart avec ratio théorique <math>^{60}\text{Ni}/^{62}\text{Ni}</math> (%)</b>
23,58	3	6,79	6

Les résultats montrent eux aussi un écart des valeurs attendues du ratio isotopique probablement causé par des interférences moléculaires présentes dans la solution.

Les valeurs des ratios isotopiques du  $^{60}\text{Ni}$  diffèrent avec les valeurs calculées théoriquement. Afin de mieux comprendre ce phénomène, il est nécessaire de déterminer les interférences moléculaires capables d'influencer sur le signal.

#### **5.5.4) Interférences moléculaires pour la mesure de $^{60}\text{Ni}$ , $^{61}\text{Ni}$ , $^{62}\text{Ni}$ et $^{64}\text{Ni}$**

Cette section traite des différentes interférences moléculaires pour l'analyse du nickel en ICP-MS. Les interférences moléculaires et isobariques (tableau 5) influencent la précision de la concentration en nickel et en cobalt pour l'évaluation du facteur de décontamination. En premier lieu, le  $^{60}\text{Co}$  est une interférence isobarique connue pour le  $^{60}\text{Ni}$ . Par contre, la formation de l'hydru de cobalt peut lui aussi influencer cet isotope de masse 60. Actuellement il n'y a pas de données publiées qui confirment ou infirment la

formation de cet ion moléculaire ( $\text{CoH}^+$ ) capable d'interférer sur l'isotope de  $^{60}\text{Ni}$ . Il est donc important de déterminer si la formation de cet hydruure est favorable ou non. Ce n'est qu'à une concentration de cobalt de  $10\,000\ \mu\text{g L}^{-1}$  que cette dernière a une influence observable sur le signal de  $^{60}\text{Ni}$ . La valeur obtenue est de  $56 \pm 3\ \text{ng L}^{-1}$  avec le nébuliseur pneumatique. Cette valeur est légèrement supérieure à la limite de détection du nickel qui est de  $51\ \text{ng L}^{-1}$  pour le  $^{60}\text{Ni}$ . Comme la solution en nickel, après dilution, possède une concentration estimée à  $30\ \text{ng L}^{-1}$ , il est fort possible que le signal observé provienne de cette impureté. Aucun signal n'a pas été observé avec l'APEX lors de l'analyse de la solution de cobalt à  $10\,000\ \mu\text{g L}^{-1}$ . Comme le système APEX injection une moins grande quantité d'échantillon, il est possible que le signal de  $^{60}\text{Ni}$  observé lors de l'analyse avec le nébuliseur pneumatique se situe dans le bruit de fond instrumental. Suite à cette expérience, la formation du  $\text{CoH}^+$  ne semble pas favorable. Par contre, d'autres essais avec des concentrations plus élevées pourraient être effectués afin de confirmer ou d'infirmer la formation de  $\text{CoH}^+$ .

Les travaux publiés par Willie *et coll.* ont démontré que certains cations pouvaient former des interférences moléculaires de même  $m/z$ , pouvant nuire à la mesure des isotopes de nickel présent dans l'échantillon [63]. Ces cations, qui sont les plus susceptibles de former des interférences moléculaires sont  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . Des solutions concentrées en Ca, Na et Mg, dont la concentration était de  $1000\ \mu\text{g L}^{-1}$  ont été utilisées afin de déterminer quelles sont les interférences possibles et détectables en ICP-MS en fonction de la matrice utilisée, c'est-à-dire l'acide nitrique 4% ou l'acide chlorhydrique 9 M. La concentration  $1000\ \mu\text{g L}^{-1}$  est une concentration préétablie afin de pouvoir observer la formation de l'adduit chargé dans les différentes matrices. Chacune des solutions a été analysée en utilisant le nébuliseur pneumatique et le désolvateur APEX. Le tableau 25 montre les résultats obtenus sur la mesure pour l'isotope  $^{60}\text{Ni}$ .

**Tableau 25 : Interférences du  $^{60}\text{Ni}$**

Élément Interférence	Pneumatique		APEX	
	HCl 9M $\mu\text{g L}^{-1}$	HNO <sub>3</sub> 4% (V/V) $\mu\text{g L}^{-1}$	HCl 9M $\mu\text{g L}^{-1}$	HNO <sub>3</sub> 4% (V/V) $\mu\text{g L}^{-1}$
Ca 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$	$2,6 \pm 0,1$	$1,03 \pm 0,06$	$1,05 \pm 0,02$	$1,01 \pm 0,04$
Na 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$	$1,22 \pm 0,04$	ND	ND	ND
Mg 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$	$1,04 \pm 0,02$	ND	ND	ND

ND : concentration non détectée

Les valeurs obtenues dans le tableau correspondent aux concentrations apparentes de  $^{60}\text{Ni}$  dans les différentes matrices et ce pour les différents ions. Lorsque la mention ND est présente, ceci signifie qu'il n'y a pas d'interférence.

En premier lieu, avec le nébuliseur pneumatique, il est possible de constater que l'ion moléculaire  $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}^+$  a été observé avec un signal équivalent à une concentration de  $1,22 \pm 0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ . De plus, le magnésium forme lui aussi une interférence moléculaire de forme  $^{25}\text{Mg}^{35}\text{Cl}^+$  et dont la concentration en  $^{60}\text{Ni}$  correspond à  $1,04 \pm 0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ . Ces interférences moléculaires ne sont pas observées lorsque la matrice est HNO<sub>3</sub> 4%. Ces observations corroborent les travaux de Willie et *coll.* mentionnent que la formation de ces ions requiert une grande concentration en chlorure [63].

En changeant le système d'injection pour le désolvateur APEX, les ions moléculaires  $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}^+$  et  $^{25}\text{Mg}^{35}\text{Cl}^+$  ne sont pas observés, car l'avantage de l'APEX est d'éliminer une grande partie de la matrice avant d'être injecté dans l'ICP-MS comme présenté dans la section précédente.



Le cas du calcium est différent, car il peut former l'ion moléculaire  $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$  soit à partir de l'eau de la matrice ou bien avec l'oxygène de l'air. Autant avec le nébuliseur pneumatique qu'en APEX, les valeurs sont similaires sauf pour le nébuliseur pneumatique en milieu HCl 9 M. Comme il a été démontré précédemment, le signal est plus important en HCl 9 M qu'en milieu nitrique 4 %, ce qui peut expliquer la valeur plus élevée pour l'ion moléculaire dans cette matrice. Ces observations sont elles aussi similaires à Willie *et coll* [63].

Une autre interférence proposée par Chang et Seong est la formation de l'ion moléculaire  $\text{Na}_2\text{O}^+$  dont la masse est de 60 [64]. Cependant celle-ci est peu probable, car celle-ci aurait dû être observée en milieu nitrique 4 % (V/V) avec le nébuliseur pneumatique et l'APEX.

La même analyse a été effectuée pour le  $^{61}\text{Ni}$  afin de voir si le signal est affecté par les différents éléments alcalinoterreux qui sont résumés dans le tableau 26.

**Tableau 26: Interférences du  $^{61}\text{Ni}$**

Élément Interférence	Pneumatique		APEX	
	HCl 9M $\mu\text{g L}^{-1}$	$\text{HNO}_3$ 4% (V/V) $\mu\text{g L}^{-1}$	HCl 9M $\mu\text{g L}^{-1}$	$\text{HNO}_3$ 4% (V/V) $\mu\text{g L}^{-1}$
Ca 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$	ND	ND	ND	ND
Na 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$	$0,86 \pm 0,03$	ND	ND	ND
Mg 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$	$5,03 \pm 0,07$	ND	ND	ND

ND : concentration non détectée

Les résultats pour le nébuliseur pneumatique montrent deux interférences pour l'isotope  $^{61}\text{Ni}$ . Le magnésium en milieu HCl peut former deux interférences de même m/z que l'isotope  $^{61}\text{Ni}$  qui sont de type  $^{24}\text{Mg}^{37}\text{Cl}^+$  et de type  $^{26}\text{Mg}^{35}\text{Cl}^+$  ce qui explique le fait que la valeur est beaucoup plus importante, elle correspond à une concentration de  $5,03 \pm 0,07$

$\mu\text{g L}^{-1}$ . De plus, il est proposé que le sodium forme un hydruure de type  $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}^1\text{H}^+$  qui aurait une masse de 61. Cette interférence a déjà été observée dans une matrice où la concentration en chlorure est très grande en milieu très acide [63]. Les résultats montrent que cette interférence a été observée avec une concentration de  $0,86 \pm 0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Comme pour l'isotope de  $^{60}\text{Ni}$ , la formation d'interférences n'a pas été observée en APEX puisque la majorité de la matrice est éliminée.

La formation de  $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$  n'a pas été observée. Il est possible que cet ion moléculaire ait été formé, mais la sensibilité instrumentale ne fut pas assez importante pour être capable de détecter cette interférence.

L'analyse des interférences de l'isotope de  $^{62}\text{Ni}$  a été effectuée en utilisant la même méthode que pour les précédents isotopes. Les résultats sont présentés dans le tableau 27.

**Tableau 27: Interférences du  $^{62}\text{Ni}$**

<b>Élément Interférence</b>	<b>Pneumatique</b>		<b>APEX</b>	
	<b>HCl 9M <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></b>	<b>HNO<sub>3</sub> 4% (V/V) <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></b>	<b>HCl 9M <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></b>	<b>HNO<sub>3</sub> 4% (V/V) <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></b>
Ca 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$	ND	ND	ND	ND
Na 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$	ND	ND	ND	ND
Mg 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$	$0,81 \pm 0,03$	ND	ND	ND

ND : concentration non détectée

Le tableau 27 montre que la principale interférence du  $^{62}\text{Ni}$  est formée en milieu chlorhydrique concentré avec le magnésium. L'interférence moléculaire formée est le  $^{25}\text{Mg}^{37}\text{Cl}^+$  dont la concentration apparente en Ni correspond à  $0,81 \pm 0,03 \text{ 1000 } \mu\text{g L}^{-1}$ . La

formation de l'interférence  $^{46}\text{Ca}^{16}\text{O}$  n'a pas été observée. Bien que la concentration pour l'analyse est de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  l'abondance naturelle du  $^{46}\text{Ca}$  n'est que de 0,004 % [21]. L'interférence moléculaire peut avoir été créée, cependant le signal est trop faible pour avoir été détecté.

Comme pour les deux autres isotopes précédents, l'APEX permet d'éliminer la formation de l'interférence  $^{25}\text{Mg}^{37}\text{Cl}^+$  en éliminant une grande partie de la matrice de HCl 9 M.

Finalement les interférences du  $^{64}\text{Ni}$  ont elles aussi été comparées avec les deux systèmes d'injection et les valeurs sont résumées dans le tableau 28.

**Tableau 28: Interférences du  $^{64}\text{Ni}$**

Élément Interférence	Pneumatique		APEX	
	HCl 9M $\mu\text{g L}^{-1}$	$\text{HNO}_3$ 4% (V/V) $\mu\text{g L}^{-1}$	HCl 9M $\mu\text{g L}^{-1}$	$\text{HNO}_3$ 4% (V/V) $\mu\text{g L}^{-1}$
Ca 1000 ppm	ND	ND	ND	ND
Na 1000 ppm	ND	ND	ND	ND
Mg 1000 ppm	$5,03 \pm 0,02$	$1,07 \pm 0,05$	$1,24 \pm 0,08$	$1,01 \pm 0,02$

ND : concentration non détectée

Pour l'isotope de  $^{64}\text{Ni}$ , interférence principale est le magnésium et ceci a été observé autant en APEX qu'en nébuliseur pneumatique. L'abondance naturelle de l'isotope  $^{24}\text{Mg}$  est de 79,88 % [21]. Comparativement aux autres types d'interférences moléculaires formées à partir de chlorures ou de l'oxygène, le magnésium peut former un ion moléculaire avec l'argon pour former  $^{40}\text{Ar}^{24}\text{Mg}^+$  [62]. En milieu chlorhydrique concentré, le bruit de fond est plus important, ce qui explique que la valeur de la concentration est plus importante.

Il a été possible dans cette section d'identifier certaines interférences autant en milieu chlorhydrique concentré qu'en milieu acide nitrique dilué. Il a été démontré dans cette section que l'utilisation d'un désolvateur permettait d'éliminer les interférences pouvant nuire à la mesure des différents isotopes comparativement au nébuliseur pneumatique. Sa capacité à éliminer une grande partie du solvant permet donc de réduire l'effet d'une grande partie des interférences moléculaires des isotopes de nickel. Cette section démontre l'important de la pureté des acides, de l'eau et limiter les sources de contaminations, car les interférences viendraient à fausser les résultats.

Le problème de formation d'interférences peut être résolu en utilisant un autre type d'instrument dont la résolution est plus grande. La résolution en ICP-MS est définie par l'équation suivante :

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad [\text{eq.14}]$$

La résolution, R, correspond au ratio de la masse désirée, par exemple la masse de 60, avec la différence de masse entre l'isotope et l'interférence soit isobarique ou moléculaire. Le tableau 29 fait une compilation des différentes interférences avec la résolution nécessaire pour discriminer les deux m/z :

**Tableau 29 : Interférences du  $^{60}\text{Ni}$  et résolution en spectrométrie de masse**

<b>Interférences</b>	<b>(R)</b>
$^{60}\text{Co}$	19800
$^{59}\text{Co}^1\text{H}^+$	5862
$^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}^+$	2411
$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$	3060
$^{25}\text{Mg}^{35}\text{Cl}^+$	2510

La résolution d'un ICP-MS utilisé pour cette étude n'est que de 300 [21] et ne permet pas donc de discriminer l'isotope d'intérêt de l'interférence moléculaire. D'autres types de spectromètres de masse, par exemple HR-ICP-MS, possèdent une résolution plus importante se situant entre 300 et 10000, et peut donc éliminer ces interférences afin d'optimiser le ratio isotopique nécessaire pour la datation d'une source inconnue.

### 5.6) Séparation d'échantillons inconnus et mesure du ratio isotopique

Afin de vérifier si la méthode permettait de bien séparer le cobalt du nickel, douze solutions dont les teneurs en cobalt étaient inconnues ont été préparées par le Conseil National de Recherche du Canada. Les solutions 177, 188, 192, 198, 206 et 211 sont des solutions diluées en cobalt, tandis que les solutions 175, 179, 186, 187, 204 et 214 des solutions concentrées. Pour les solutions diluées, une masse de 1,5 g de résine a été employée tandis que pour les solutions concentrées la masse de résine employée a été de 7,5 g. Le tableau 30 résume les valeurs obtenues des teneurs en cobalt résiduelles dans chacune des fractions de nickel et dont le système d'injection est un nébuliseur pneumatique :

**Tableau 30: Résultats obtenus pour la séparation**

<b>Numéro d'échantillon</b>	<b>Concentration cobalt (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>Concentration en cobalt fraction nickel (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>
175	1125544	0,157
177	43,7	1,923
179	2596433	3,656
186	1113979	0,304
187	1126235	0,192
188	18,3	0,187
192	7,4	0,072
198	20,9	0,134
204	1110488	0,208
206	14,6	0,235
211	25,3	0,134
214	1137851	0,215

En observant les résultats, il est possible de conclure que le cobalt a été séparé du nickel et que ce dernier n'aura aucune interférence sur l'analyse en ICP-MS. Cependant deux concentrations de cobalt sont plus élevées dans la fraction nickel. Il s'agit de l'échantillon 177 et de l'échantillon 179. Cette augmentation de la teneur en cobalt peut s'expliquer par une mauvaise compaction de la résine a causé la formation de bulles d'air et ainsi diminué l'interaction entre la solution et la résine. Ceci aurait pour effet d'augmenter la teneur de cobalt dans la fraction de nickel.

Toutes les solutions inconnues ont toutes été enrichies en  $^{60}\text{Ni}$ . Il a été possible de calculer l'excès isotopique de  $^{60}\text{Ni}$  qui permet de distinguer le nickel naturel, provenant de l'impureté laissée lors de la fabrication, du  $^{60}\text{Ni}$  provenant d'une désintégration de  $^{60}\text{Co}$ . Les valeurs pour les différents inconnus sont résumées dans le tableau 31 :

**Tableau 31 : Excès isotopique en  $^{60}\text{Ni}$  pour chacun des échantillons inconnus**

Numéro d'échantillons	Excès de $^{60}\text{Ni}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Origine
188	3,01	Solution mère 1
198	3,73	
211	4,12	
175	5,9	Solution mère 2
187	5,9	
204	6,5	
179	8,6	Solution mère 3
186	9,1	
214	8,8	
177	14,5	Solution mère 4
192	14,6	
206	14,81	

À partir des résultats obtenus, il est possible d'affirmer que 4 solutions mères ont été produites avec dont le taux d'enrichissement en  $^{60}\text{Ni}$  différent. À partir de l'excès en  $^{60}\text{Ni}$  il est suggéré que la solution mère 1 a été utilisée à la préparation des solutions inconnues

188, 198 et 211, que la solution mère 2 a été utilisée à la préparation des solutions 175, 187 et 204, que la solution mère 3 a été utilisée pour la préparation des échantillons 179, 186 et 214 et finalement la solution mère 4 à la préparation des échantillons 192, 206 et 177. Après validation des résultats auprès du Conseil National de Recherche du Canada, cette hypothèse s'est avérée véridique.

Cependant certaines fluctuations sont observées entre les valeurs pour les différentes solutions. Lors de l'évaporation pour le changer de matrice, il est possible le nickel soit adsorbé sur la surface du bécher en pyrex sous forme de NiO. Il aurait été préférable de laisser une petite quantité de solvant afin que le nickel reste encore sous forme ionique en solution. Il serait intéressant déterminer avec une plus grande précision le pourcentage de récupération suite à l'évaporation de l'échantillon et dont la concentration serait inférieure à  $108 \mu\text{g L}^{-1}$ . Il serait possible d'utiliser un bécher en téflon pour l'évaporation du nickel dans une solution de HCl 9 M, car celui-ci aura tendance à moins s'adsorber que dans un bécher en pyrex.

## Travaux futurs

En guise de travaux futurs, en tenant compte du fait que le chlorure de l'acide chlorhydrique induit des interférences moléculaires et des effets de matrice sur la mesure des différents isotopes de nickel en ICP-MS, une séparation du cobalt et du nickel pourrait être développée en substituant l'acide chlorhydrique pour l'acide bromique puisque celle-ci aurait démontré que les résultats de séparation du cobalt et du nickel sont similaires [65].

À des fins d'automatisation, il serait intéressant de développer un système qui minimise la masse de résine et la taille de la colonne. La colonne pourrait être un long tube en téflon de faible diamètre, de l'ordre de 2,0 mm de diamètre interne, et de longueur de plusieurs mètres. Ce type de colonne fait augmenter le nombre de plateaux théoriques et ainsi optimiserait la séparation du cobalt et du nickel en minimisant la quantité de résine requise et augmenter la surface de contact entre la résine et la solution.

Une étude récente a démontré que la sensibilité était augmentée de 26% lorsque les cônes en nickel étaient utilisés comparativement à des cônes en platine. De plus les pourcentages d'erreur sur la mesure instrumentale étaient de quatre fois moins importants pour chacun des isotopes de nickel. L'hypothèse proposée pour ce phénomène est que la zone platinée du cône serait légèrement plus froide, car son coefficient de diffusion thermique est inférieur à celui du nickel. Il serait intéressant de réévaluer les différents paramètres en utilisant les cônes en nickel.

Finalement, il serait nécessaire de valider la méthode en utilisant des matériaux de références certifiés en  $^{60}\text{Co}$  afin de déterminer l'âge de ces sources en effectuant la séparation du nickel provenant de la désintégration radio-cobalt et la mesure du radio-cobalt par spectrométrie  $\gamma$ . Il serait intéressant aussi d'étudier différentes sources de  $^{60}\text{Co}$  par spectrométrie  $\gamma$  afin de déterminer quelle est la meilleure géométrie de détecteur.



## Conclusion

Ce travail a permis de démontrer qu'il était possible de séparer efficacement le cobalt du nickel afin d'obtenir un niveau de pureté suffisante pour la détection et la quantification de  $^{60}\text{Ni}$ . Par les deux techniques explorées, il a été démontré que la séparation par chromatographie par résine échangeuse d'anions en milieu  $\text{HCl}$  9 M était nettement plus performante que la chromatographie de complexation avec la résine utilisant le DMG. De plus, il a été possible de développer et d'optimiser une méthodologie de digestion d'une source non irradiée afin de limiter l'impact de la couche externe fait en nickel en seulement trois étapes soit l'oxydation de la couche externe par chauffe, digestion de la couche externe en milieu  $\text{HCl}$  concentré et finalement la digestion de la couche interne faite en  $\text{CoO}$  en substituant le  $\text{HCl}$  pour du  $\text{HNO}_3$  concentré.

Une étude complète des performances de l'ICP-MS a été effectuée afin de vérifier les limitations instrumentales. Les limites de détection et de quantification ont été évaluées en utilisant deux systèmes de nébulisation. De plus, à partir des résultats obtenus il a été possible de démontrer que le  $\text{HCl}$  9 M induit une interférence sur les signaux des différents isotopes de nickel et qu'il était possible de substituer le nébuliseur pneumatique couramment utilisé par un désolvateur APEX. Celui-ci permet d'éliminer une grande partie de la matrice.

Cependant, la mesure des ratios isotopiques a démontré de grandes fluctuations et ceci amène un problème de précision pour l'estimation de l'âge d'une source inconnue. D'autres approches sont donc envisagées pour pallier à ce problème, tel que l'utilisation d'un ICP-MS haute résolution qui permet d'augmenter la résolution spectrale et ainsi éliminer les interférences moléculaires afin de déterminer les ratios isotopiques du nickel avec une grande précision.

## Bibliographie

1. Moody, K. J., *Nuclear Forensic Analysis*. 1<sup>st</sup> Edition.; Taylor and Francis: Boca Raton, 2005; p 1-15
2. Rosoff, H.; Von Winterfeldt, D., A Risk and Economic Analysis of Dirty Bomb Attacks on the Ports of Los Angeles and Long Beach. *Risk Analysis* **2007**, 27 (3), 533-546.
3. Shin, H.; Kim, J., Development of realistic RDD scenarios and their radiological consequence analyses. *Applied Radiation and Isotopes* **2009**, 67 (7-8), 1516-1520.
4. Pavel Kuna, Z. H., Jiri Patrocka, How Serious Is Threat of Radiological Terrorism? *Acta Medica* **2009**, 52 (3), 85-89.
5. Sohler, A.; Hardeman, F., Radiological Dispersion Devices: are we prepared? *Journal of Environmental Radioactivity* **2006**, 85 (2-3), 171-181.
6. John T, C., Cobalt 60 gamma irradiation current status, trends and insights. *Radiation Physics and Chemistry* **1998**, 52 (1-6), 419-424.
7. Nénot, J. C., Overview of the Radiological Accidents in the World, Updated December 1989. *International Journal of Radiation Biology* **1990**, 57 (6), 1073-1085.
8. FAS Public Interest Report, M. A., Volume 55, Number 2, FAS Public Interest Report, March/April 2002, Volume 55, Number 2
9. Mylvaganam, C. K.; Ronchka, R. A., New avenues in cobalt-60 production at Ontario hydro. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* **1990**, 35 (4-6), 602-605.
10. Mayer, K.; Wallenius, M.; Ray, I., Tracing the Origin of Diverted or Stolen Nuclear Material through Nuclear Forensic Investigations. In *Verifying Treaty Compliance*, Avenhaus, R.; Kyriakopoulos, N.; Richard, M.; Stein, G., Eds. Springer Berlin Heidelberg: 2006; pp 389-408.
11. Mayer, K.; Wallenius, M.; Ray, I., Nuclear forensics-a methodology providing clues on the origin of illicitly trafficked nuclear materials. *Analyst* **2005**, 130 (4), 433-441.
12. Wallenius, M.; Mayer, K.; Ray, I., Nuclear forensic investigations: Two case studies. *Forensic Science International* **2006**, 156 (1), 55-62.

13. Choppin, *Radiochemistry and Nuclear chemistry*. 2004. Choppin, G. ; Liljenzin, J.-O. ; Rydberg, J. ; *Radiochemistry and Nuclear chemistry*. 3<sup>rd</sup> Edition, Butterworth-Heinemann, Woburn, 2002, p. 79-80
14. K.H.Lieser, *Einführung in die Kernchemie* 1991; p 7-22.
15. Risovany, V. D.; Varlashova, E. E.; Suslov, D. N., Dysprosium titanate as an absorber material for control rods. *Journal of Nuclear Materials* **2000**, 281 (1), 84-89.
16. Merritt, J. S.; Green, R. E., Thermal Neutron Activation Cross Section of  $^{59}\text{Co}$ . *Can. J. Phys.* **1968**, 46 (20), 2325-2329.
17. Malkoske, G. R. S., J. ; Norton , J. L. ; Cobalt-60 Production in CANDU Power Reactors, Proceedings: of the 23rd Annual CNS Conference, Toronto, ON, June 2002.
18. Knoll, G. ; *Radiation and Detection Measuremen.* 3<sup>rd</sup> Edition, John-Wiley and Sons, New York, 2000, p. 405-426
19. Steyn, J., Absolute Standardization of Beta-emitting Isotopes with a Liquid Scintillation Counter. *Proceedings of the Physical Society. Section A* **1956**, 69 (11), 865.
20. Warwick, P. E.; Croudace, I. W., Isolation and quantification of  $^{55}\text{Fe}$  and  $^{63}\text{Ni}$  in reactor effluents using extraction chromatography and liquid scintillation analysis. *Analytica Chimica Acta* **2006**, 567 (2), 277-285.
21. Becker, J. S., *Inorganic Mass Spectrometry Principles and Applications.*, 1<sup>st</sup> Edition; Wiley, West Sussex, 2007; p 72, 117-170, 466-467.
22. Becker, J. S.; Dietze, H.-J., Inorganic trace analysis by mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **1998**, 53 (11), 1475-1506.
23. Becker, J. S.; Dietze, H.-J., Inorganic mass spectrometric methods for trace, ultratrace, isotope, and surface analysis. *International Journal of Mass Spectrometry* **2000**, 197 (1-3), 1-35.
24. May, T.; Wiedmeyer, R., A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS. *Atomic Spectroscopy* **1998**, 19 (5), 150-155.
25. Larivière, D.; Epov, V. N.; Reiber, K. M.; Cornett, R. J.; Evans, R. D., Micro-extraction procedures for the determination of Ra-226 in well waters by SF-ICP-MS. *Analytica Chimica Acta* **2005**, 528 (2), 175-182.

26. Schweitzer, G. K., Pesterfield, L. L. , *The Aqueous Chemistry of the Elements*. 1<sup>st</sup> Edition.; Oxford University Press: 2010; p 434.
27. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 64<sup>th</sup> Edition, 1983-1984, p D-27, D-155, D-156, E-69.
28. Basolo, F., *Mechanisms of Inorganic Reactions: Study of Metal Complexes in Solution*. 2<sup>nd</sup> Edition; John-Wiley and Sons, New York, 1967, p. 25-78.
29. Sarangi, K.; Reddy, B. R.; Das, R. P., Extraction studies of cobalt (II) and nickel (II) from chloride solutions using Na-cyanex 272. Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272 and their mixtures. *Hydrometallurgy* **1999**, 52 (3), 253-265
30. Preston, J. S., Solvent-Extraction of Base Metals by Mixtures of Organophosphoric Acids and Non-Chelating Oximes. *Hydrometallurgy* **1983**, 10 (2), 187-204
31. Thakur, N. V.; Mishra, S. L., Separation of Co, Ni and Cu by solvent extraction using di-(2-ethylhexyl) phosphonic acid, PC 88A. *Hydrometallurgy* **1998**, 48 (3), 277-289.
32. Devi, N. B.; Nathsarma, K. C.; Chakravorty, V., Separation and recovery of cobalt(II) and nickel(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272. *Hydrometallurgy* **1998**, 49 (1-2), 47-61.
33. Tait, B. K., Cobalt-nickel separation: the extraction of cobalt(II) and nickel(II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272. *Hydrometallurgy* **1993**, 32 (3), 365-372.
34. Darvishi, D.; Haghshenas, D. F.; Alamdari, E. K.; Sadrnezhaad, S. K.; Halali, M., Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA. *Hydrometallurgy* **2005**, 77 (3-4), 227-238
35. Chemical Metallurgy: Principles and Practice. Chiranjib Kumar Gupta, W.-V. V. G. C. K., Weinheim
36. Mimura, K.; Uchikoshi, M.; Kekesi, T.; Isshiki, M., Preparation of High-Purity Cobalt. *Materials Science and Engineering A* **2002**, 334 (1-2), 127-133.
37. Helfferich, F., *Ion Exchange*. 1<sup>st</sup> Edition, John-Wiley and Sons, New York, 1962 p. 1-249.
38. Karger, B., *An Introduction to Separation Sciences*. 1<sup>st</sup> Edition, John-Wiley and Sons, Boston, 1973, p. 337-373.
39. Fritz, J., *Ion Chromatography*. 3<sup>rd</sup> Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, p 33-54.

40. Moore, G. E.; Kraus, K. A., Anion Exchange Studies. IV.1,2 Cobalt and Nickel in Hydrochloric Acid Solutions. *Journal of the American Chemical Society* **1952**, 74 (3), 843-844.
41. Kraus, K. A.; Moore, G. E., Anion Exchange Studies. VI.1,2 The Divalent Transition Elements Manganese to Zinc in Hydrochloric Acid. *Journal of the American Chemical Society* **1953**, 75 (6), 1460-1462.
42. Cotton, F. A.; Goodgame, D. M. L.; Goodgame, M., The Electronic Structures of Tetrahedral Cobalt(II) Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **1961**, 83 (23), 4690-4699.
43. Rutner, E., The Reflectance Spectra of Chlorocobaltous and Chloroferri Ccomplex Ions on Dowex-1 Anion-Eexhchange Resin. *The Journal of Physical Chemistry* **1961**, 65 (6), 1027-1030.
44. Coleman, J. S., Chloride complexes of cobalt(II) in anion and cation exchangers. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1966**, 28 (10), 2371-2378.
45. Heitner-Wirguin, C.; Ben-Zwi, N., Chlorides specie of cobalt(II) sorbed on ion exchangers. *Inorganica Chimica Acta* **1970**, 4, 517-520
46. Korckish, J., Handbook of *Ion Exchange Resins: Their Applications to Inorganic Analytical Chemistry Volume V*, 1<sup>st</sup> Edition, CRC Press, 1988, p.119.
47. Herber, R. H.; Irvine, J. W., Anion-exchange Studies. III. Ni(II) in Aqueous Hydrochloric Acid and Lithium Chloride1a. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, 78 (5), 905-907
48. Eichrom <http://www.eichrom.com/>. Consulté le 16 décembre 2011
49. Christian, G. D., Analytical Chemistry, 4<sup>th</sup> Edition, Wiley, New York, 1986, p 242
50. Malkoske, G. R., Total quality management of cobalt-60 sources. *Radiation Physics and Chemistry* **1999**, 54 (6), 601-608.
51. Database, N. X. <http://srdata.nist.gov/xps/>. Consulté le 3 novembre 2011
52. Cotton, F. A., Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> Edition, Wiley-Interscience, New York, 1988, p.637
53. International Union of Pure and Applied Chemistry, Stability of Metal-Ion Complex Part A Inorganic Ligands, Stockholm, 1982, p.124, 211.

54. Kekesi, T.; Uchikoshi, M.; Mimura, K.; Isshiki, M., Anion-exchange separation in hydrochloric acid solutions for the ultrahigh purification of cobalt. *Metallurgical and Materials Transactions B* **2001**, 32 (4), 573-582.
55. Egneus, B., The solution chemistry of ethylmethylglyoxime : Part II. The nickel complex. *Analytica Chimica Acta* **1969**, 48 (2), 291-307.
56. Vogel, A., *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, Ed Longman, 4<sup>th</sup> Edition, New York, 1978, p. 161, 679
57. Kraus, K. A.; Moore, G. E., Anion Exchange Studies. V. Adsorption of Hydrochloric Acid by a Strong Base Anion Exchanger<sup>1,2</sup>. *Journal of the American Chemical Society* **1953**, 75 (6), 1457-1460.
58. Kunin, R.; McGarvey, F. X., Ion Exchange. *Analytical Chemistry* **1964**, 36 (5), 142-144.
59. Remya Devi, P. S.; Joshi, S.; Verma, R.; Lali, A. M.; Gantayet, L. M., Effect of gamma radiation on organic ion exchangers. *Radiation Physics and Chemistry* **2010**, 79 (1), 41-45.
60. Pillay, K., A review of the radiation stability of ion exchange materials. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **1986**, 102 (1), 247-268
61. Munro, S.; Ebdon, L.; McWeeny, D. J., Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for trace metal determination in foods. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1986**, 1 (3), 211-219.
62. Quitte, G.; Oberli, F., Quantitative extraction and high precision isotope measurements of nickel by MC-ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2006**, 21 (11), 1249-1255.
63. illie, S. N.; Lam, J. W. H.; Yang, L.; Tao, G., On-line removal of Ca, Na and Mg from iminodiacetate resin for the determination of trace elements in seawater and fish otoliths by flow injection ICP-MS. *Analytica Chimica Acta* **2001**, 447 (1-2), 143-152.
64. J. Park, C.; A. Yim, S., Determination of nickel in water samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry with sample introduction by carbonyl vapor generation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1999**, 14 (7), 1061-1065.
65. Marsh, S. F.; Alarid, J. E.; Hammond, C. F.; McLeod, M. J.; Roensch, F. R.; Rein, J. E. *Anion exchange of 58 elements in hydrobromic acid and in hydriodic acid*

# Annex E3

Standard operating procedure for Co-Ni  
radiochronometry.

Université de Laval, Canadian Nuclear Safety  
Commission

## **Methodology for separation of nickel in high concentrated cobalt solution by anion exchange resin**

### **Chemicals, Water and Labware**

Use of the highest purity chemicals (e.g. Optima grade from Fisher) and water (Millipore water at 18.2 MΩ/cm). The use of plastic (e.g. Teflon) labware may further minimize occurrences of spurious results.

### **Eluant Preparation**

Determine (or validate) the concentration of the acid (if using Optima grade HCl or similar high grade acid, this step is not necessary) by Cl-electrode. High grade acid is usually accompanied by the certificate of purity which specifies the concentration of HCl. In that case, use the specified concentration.

Prepare 9M HCl by adding the appropriate amount of acid to Millipore water. Use plastic (polypropylene and/or Teflon) labware whenever possible to minimize impurities.

### **Omni-Frit Column Preparation**

Wash the empty glass column and the Teflon screws and frits by allowing them to soak in 5% HNO<sub>3</sub> overnight and then rinsing them with water. Cap the column with screws and frits and mark the level of the upper frit to have an idea of how high to fill the column with the resin. Connect the lower end of the column to the peristaltic pump.

Weigh approximately 10-12 g of Dowex 1-X8 100-200 mesh. Suspend the resin in approximately 15 ml of Millipore water. Pour the suspension into the column and begin slowly drawing the liquid using the peristaltic pump. When the column is filled with resin up to the marked level with a few mm of water above that mark, slowly insert the upper frit and tighten the screw. Leave no space between the resin and the frit. If necessary, add or remove appropriate amount of resin. The column is now ready for low pressure ion chromatography.

Wash the column with water (6 volumes~ 72 ml). Proceed with the wash cycle as following, first wash with two volumes of 9 M HCl (~24 ml), then with 2 volumes of water (~24 ml). Repeat the wash cycle. Column can be stored in water.

Before loading any samples to separate of Ni from Co, condition the column with two volumes of 9 M HCl (~24 ml). After the conditioning, the column is ready for the Ni/Co separation.



After 9M HCl is introduced to the column for the first time, when switching to water, reverse the flow through the column (now the flow is from the lower to the upper end of the column, i.e. against the gravity). Use this flow direction for the separation. *Note:* if you notice bubbles in the column, try reversing the flow a couple of times. Also try to un-tighten the upper frit and shake the column. In most cases this will eliminate bubbles.

### **Sample Preparation:**

Evaporate to dryness a defined volume of the solution obtained from NRC on the hot plate. Use two hot plates, one heated at 200 C and the other at 110 C. On the hotter evaporate to a small volume and then transfer to the cooler plate to dry (to avoid splashing and speckling).

Dissolve the residue in 1 ml of 9M HCl.

### **Separation:**

Before loading a sample to the column, collect 15 ml of the HCl as the separation blank. This will be the blank for the analysis of Ni-fraction. The results of separation blank analysis are also used to prove that the column is devoid of nickel-60 contamination for forensic purposes. The separation blank shall be collected before each separation.

Load the 9 M HCl sample solution onto the column slowly (reduce the peristaltic pump flow to ~0.5 ml/min). The start of the loading is considered as the start of chromatography (0 min). Add another 2-3 ml of 9M HCl to the sample container and swirl. Add this volume to the column as well to ensure quantitative transfer of the sample.

Start elution with 9M HCl using 1.0 ml/min or less. Discard the first 5 ml. Collect the following 15 ml as the nickel fraction. Switch the elution solvent to Millipore water. Discard the first 5 ml. Collect the following 20 ml as the cobalt fraction.

The column can be re-used.

Before loading the next sample, wash the column with ~50 ml water and ~25 ml 9 M HCl.

Whenever the new column is prepared by using the column preparation procedure above, it is strongly recommended to run a ~100 ppb Ni plus ~100 ppb Co mixture to verify the separation and the fraction volumes (the volumes which are stated in this separation procedure were verified with 4 independently prepared columns over the period of 1.5 years).

### **Sample Preparation for ICP-MS**

Evaporate to dryness nickel and cobalt fractions in their respective beakers on the hot plate. Again, use two hot plates, one heated at 200 C and the other at 110 C. On the hotter evaporate to a small volume and then transfer to the cooler plate to dry (to avoid splashing and speckling). Presence of small amounts of hydrochloric acid may interfere with accurate determination of Ni-58. To minimize the concentration of HCl in the ICP-MS sample, add ~10 ml of water to the beaker when the solution is nearly completely evaporated. Repeat two times.

Dissolve the dry residue in 10 ml of 2% HNO<sub>3</sub> and add appropriate volume of internal standard solution. This solution is analyzed by ICP-MS. The dilution factor to be used to multiply the ICP-MS result to obtain the concentrations of metals in the NRC sample solution is 10/(volume of NRC sample that was evaporated to dryness in ml).

**The separation process is based on:**

Moore, G. E. and K. A. Kraus (1952). "Anion Exchange Studies. IV.1,2 Cobalt and Nickel in Hydrochloric Acid Solutions." Journal of the American Chemical Society **74**(3): 843-844.

# Annex E4

Working instruction regarding Co-Ni radiochronometry.

Université de Laval

## 1.0 PURPOSE

- 1.1 This method describes the procedure to separate the nickel of a high concentration cobalt 60 solution by anion exchange resin and the measurements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and Gamma Ray instrument.

## 2.0 INSTRUMENT/EQUIPEMENT

- 2.1 Sample tubes screw cap, 15 and 50 mL certified volume
- 2.2 Pasteur pipette
- 2.3 Pipette adjustable 10-100 µl, 100-1000 µl, 1-10 mL
- 2.4 8 Teflon conical interior vials, 5 mL (Delta, Scientific Laboratory Products Ltd)
- 2.5 16 Teflon conical interior vials, 30 mL (Delta, Scientific Laboratory Products Ltd)
- 2.6 Omnifit Column Kit 100mm x 15mm ID
- 2.7 Volumetric Flask
- 2.8 Nalgene bottle
- 2.9 Counting container (Marinelli)
- 2.10 Crystallizer, acid bath
- 2.11 Analytical Balance, with a precision of 0,0001g
- 2.12 DigiPrep evaporation System equipped with 12 vessels slots(SCP Science)
- 2.13 DigiVac with HEPA filters
- 2.14 Peristaltic pump
- 2.15 Manifold pump tubing, PVC, 16''
- 2.16 Stove
- 2.17 Gamma counting instrument
- 2.18 ICP-MS 8800-QQQ

## 3.0 REAGENTS AND MATERIALS (Note 1)<sup>1</sup>

- 3.1 Hydrochloric acid conc. 32-35% (w/w) Optima Grade (Fisher Scientific)
- 3.2 Nitric acid conc. 68-70% (w/w) Trace metal grade (Anachemia) used for preparation of rinse solution and lab ware cleaning.
- 3.3 Nitric acid conc, 68-70% (w/w) Optima Grade (Fisher Scientific) for standards and samples preparation.
- 3.4 Laboratory detergent, Citranox (Fisher Scientific)
- 3.5 ICP-MS certified Scandium standard solution 1000 mg L<sup>-1</sup> solution (SCP Science), used as internal standard.
- 3.6 ICP-MS certified Nickel standard solution 1000 mg L<sup>-1</sup> solution (SCP Science)
- 3.7 ICP-MS certified 1 µg L<sup>-1</sup> multi-elemental standard solution (Bruker), for ICP-MS instrument daily optimization.
- 3.8 Cobalt 60 standard (0.1M HCl) (NRC) -94.4 KBq/g 2010-FSA-CO60-1008

---

<sup>1</sup> Note 1 : Equivalent materials and apparatus may be used.

- 3.9 Dowex® 1x8, 100-200 mesh, Ion exchange resin (Acros Organics)
- 3.10 Ultra-pure (18 MΩ-cm ) water, Milli-Q water (MQW)
- 3.11 ICP-MS grade liquid argon (Ar) tank

## **4.0 SAFETY**

- 4.1 This method does not address all safety issues associated with its use. The analyst is responsible for maintaining a safe work environment. A reference file of material safety data sheets (MSDS) should be available to all personnel involved in these analyses.
- 4.2 Gamma decay is the main ionizing radiation contributor for cobalt 60, therefore, the principle of ALARA «As Low As Reasonably Achievable» should be respect at all time. Routine inspections, lowest exposition as possible, lead shielding and distance from the source should be considered. The analyst should wear a dosimeter at all time.
- 4.3 Concentrated nitric acid is moderately toxic and extremely irritating to skin and mucus membranes. Always wear safety glasses for eye protection. Hydrofluoric acid is a very toxic acid that penetrates the skin and tissues deeply if not treated immediately. Boric acid and other complexing reagents and appropriate treatment materials should be administered immediately. The analyst is responsible for making those reagents available prior to working with this acid.
- 4.4 Concentrated hydrochloric acid is moderately toxic and extremely irritating to skin and mucus membranes. Inhalation of fumes may provoke severe irritation over the respiratory tract. Always wear safety glasses for eye protection and used in certified ventilation station.

## **5.0 RESPONSIBILITIES**

- 5.1 The analyst ensures the maintenance of the equipment required in this method in accordance with the manufacturer's manuals and the instrument log book.
- 5.2 The analyst ensures documentation of equipment usage, performance and maintenance log book.
- 5.3 The analyst ensures that all equipment required for the method is available and functioning adequately.

## **6.0 PROCEDURES**

### **6.1 CLEANING OF TEFLON VIALS**

- 6.1.1 Clean vials with DW+1% soap (Citranox). Use cleaning brush if necessary

[Tapez un texte]

- 6.1.2 Rinse thoroughly with MQW
- 6.1.3 Put in acid bath (10% HNO<sub>3</sub>) overnight
- 6.1.4 Remove from acid bath and rinse thoroughly with MQW
- 6.1.5 Leave the crucibles/vessels to air dry on a clean surface or dry in oven at 60-80 °C.
- 6.1.6 Store until next use in clean environment, preferably closed containers.

## 6.2 PREPARATION OF SOLUTIONS

- 6.2.1 All volumetric ware must be carefully acid washed and rinsed with MQW.
- 6.2.2 Prepare a 2% (v/v) nitric acid by diluting 20 mL of concentrated nitric acid (**optima grade**) to a 1000 mL with MQW. This solution will be used as a blank solution, to prepare standard solutions, and to dilute samples.
- 6.2.3 Prepare a 4% (v/v) nitric acid solution. Dilute 40 mL of concentrated nitric acid (**trace metal grade**) to a 1000 mL with MQW. This solution is used for rinsing the nebulizer between samples or as rinse for vials or glassware or column.
- 6.2.4 Prepare a **9M** of hydrochloric acid by diluting 843 mL of concentrated (33% v/v) hydrochloric acid (**optima grade**) to a 1000 mL with MQW. This solution will be used to condition the column and to elute nickel.
- 6.2.5 Prepare a **0,1 M** of hydrochloric acid by diluting 9 mL of concentrated (33% v/v) hydrochloric acid (**optima grade**) to a 1000 mL with MQW. This solution will be used to prepare counting material.
- 6.2.6 Prepare a 1 mg L<sup>-1</sup> Sc internal standard (IS) solution by dilution of a 1000 mg L<sup>-1</sup> Scandium standard. Dilute 50 µL from the 1000 mg L<sup>-1</sup> Scandium standard into a 50 mL tube and complete to 50 mL with the 2% HNO<sub>3</sub>.
- 6.2.7 Prepare a 1 mg L<sup>-1</sup> Ni standard solution by dilution of a 1000 mg L<sup>-1</sup> nickel standard. Dilute 50 µL from the 1000 mg L<sup>-1</sup> nickel standard into a 50 mL tube and complete to 50 mL with the 2% HNO<sub>3</sub>.
- 6.2.8 Prepare a Ni standard of 0/1/2/5/10/50 µg L<sup>-1</sup> solution by dilution of a 1 mg L<sup>-1</sup> nickel standard. Dilute 250 µL of 1 mg L<sup>-1</sup> Sc standard solution and respectively 0/50 µL/100 µL/250 µL/500 µL/2.5 mL of 1 mg L<sup>-1</sup> Ni standard solution into a 50 mL tube and complete to 50 mL with 2% HNO<sub>3</sub>.
- 6.2.9 From 6.6.2 prepare Ni samples. Add to the almost dry samples 250 µL of 1 mg L<sup>-1</sup> Sc standard solution and 3 mL of 2% HNO<sub>3</sub> to the 30 mL Teflon vial. Transfer to a 15 mL vial. Add 3 mL of 2% HNO<sub>3</sub> and transfer again in the same vial, repeat 1 more time.

Finally complete the volume to 10 mL with 2%  $\text{HNO}_3$ .

- 6.2.10 Prepare blank/reference material/samples for gamma counting 10  $\mu\text{L}$  in 100 mL of 0,1 M HCl into a counting container.

### **6.3 PREPARATION OF SAMPLES**

- 6.3.1 All Teflon vials must be put in acid bath (10%  $\text{HNO}_3$ ) overnight.
- 6.3.2 Remove from acid bath and rinse thoroughly with MQW
- 6.3.3 Dry the vials in oven at 60-80°C.
- 6.3.4 After 6.7, break the glass bulbs and transfer the samples to a 15 mL or 50 mL vial.
- 6.3.5 Take 1 mL samples from the vial and transfer it in a 5 mL Teflon vial. Remove the solvent to dryness using the DigiPrep by heating in gradient of temperature to 135°C inside the DigiVac.
- 6.3.6 Solubilize the solid sample by adding 1 mL of 9M hydrochloric acid solution.

### **6.4 PREPARATION OF COLUMN**

- 6.4.1 Weight the Omnifit column.
- 6.4.2 Weight about 10 g of Dowex® 1x8, 100-200 mesh, Ion exchange resin. Put the resin in suspension in MQW. Pour the resin in the column and leave the resin to precipitate. Remove the supernatant of water, repeat until the column is full then remove water with vacuum for optimal packing. Weight the column again.
- 6.4.3 Connect the column the Manifold pump tubing, 16'' and a peristaltic pump.
- 6.4.4 Clean the column with 30 mL of MQW setting the peristaltic pump to 1 mL/min.
- 6.4.5 Clean the column with 30 mL of 4%  $\text{HNO}_3$ .

### **6.5 COBALT/NICKEL SEPARATION**

- 6.5.1 Clean the column by loading 30 mL of MQW setting the peristaltic pump to 1 mL/min.
- 6.5.2 Clean the column by loading 30 mL of 4%  $\text{HNO}_3$ .
- 6.5.3 Condition the column with 15 mL of 9M hydrochloric acid.



- 6.5.4 Load in the column the 6.3.6 sample, add 1 mL of 9M hydrochloric acid again in the same Teflon vial and load again.
- 6.5.5 Elute the nickel with 15 mL of 9M hydrochloric acid and retrieve the nickel in a 30 mL Teflon vial.
- 6.5.6 Elute the cobalt with 30 mL of MQW, keep for analyse in a 30 Teflon vial or dispose in the suitable container.

## 6.6 PREPARATION OF NICKEL SAMPLES

- 6.6.1 Evaporate sample from 6.5.5 with a gradient of temperature to 165°C with the DigiPrep in the DigiVac. Add 10 mL of MQW twice to help removing the hydrochloric acid presence. Evaporate almost to dryness.
- 6.6.2 Recuperate the sample and transfer it in a Teflon vial (6.2.9)

## 6.7 CALIBRATION

- 6.7.1 Prepare a blank and 5 standard solution and as describe at 6.2.8.
- 6.7.2 Prepare separately a mid- and low level calibration control solution e.g. 1 and 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  from a standard solution from a different source than the one used to prepare the calibration standard solutions.
- 6.7.3 Analyze the calibration standards using a minimum of five replicate readings in the ICP-MS method. Use the same method that will be used for the blanks, controls, and samples. Obtain a calibration curve of ion counts per second vs. concentration and check it for suitability (e.g. outliers & linearity/curve fitting) for each nickel isotope before proceeding with the analysis of the samples particularly the first time running the method.

Sample ID	Volume of Solution ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) ( $\mu\text{L}$ )	Volume of Sc ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) ( $\mu\text{L}$ )	Total Volume (mL)
Calibration Blank	0	250	50
Std -1 1 ppb	50	250	50
Std -2 2 ppb	100	250	50
Std -3 5 ppb	250	250	50
Std -4 10 ppb	500	250	50
Std -5 50 ppb	2.5 mL	250	50

Table 1: Preparation of Nickel Standard solutions

## 6.8 DETERMINATION OF TOTAL NICKEL

- 6.8.1. Optimize the instrument conditions as outlined in “Work Instructions for Operating ICP-MS instrument”. Verify that the values (ion counts per second) for the tuning solution (Typically Li, In) are within acceptable limits of historical values. If the tuning values are too low, re-tune the instrument to get acceptable values. Minimum acceptable values are 800 000 counts for In.
- 6.8.2 Load the working method optimized for total nickel determination and saved as “Nickel Separation from cobalt”.
- 6.8.3 Analyze the method blank solution using a minimum of 9 replicates readings to evaluate detection limit (DL). If DL is not required, only 1 blank needs to be measured.
- 6.8.4 Analyze the calibration blank before and after each batch of samples and every 10 samples to ensure contamination is not a problem during the batch analysis.
- 6.8.5 Check the calibration by analyzing the  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  calibration control solution. If the calibration is not in control, it may be necessary to re-make the control solution and/or the calibration standards.
- 6.8.6 Analyse the sample solutions using a minimum of five replicate readings in the ICP-MS method.
- 6.8.7 The order of analyses in Table 2 is suggested for the measurements of blanks, standards and samples.
- 6.8.8 Analyse the check calibration solution every 10 samples.

Order	Sample Type	Order	Sample Type
<b>1</b>	Calibration blank	<b>5</b>	Reagent blank
<b>2</b>	Standards	<b>6</b>	Reference Material(s) /Spiked samples
<b>3</b>	Calibration blank	<b>7</b>	Sample(s)
<b>4</b>	Calibration control standard	<b>8</b>	Calibration blank

**Table 2: Proposed sample order for the QC purpose.**

## **6.9 DETERMINATION OF TOTAL ACTIVITY FROM COBALT 60**

- 6.9.1 Count the samples for 5 minutes with the gamma counter before dilute them to get an idea of the dilution need for precise measurement. The dead time during measurement should not exceed 3%.
- 6.9.2 Prepare blank/reference material/samples taking into account 6.9.1 or as 6.2.10.
- 6.9.3 Count blank/reference material/samples for 1 hour.

## **7.0 DETERMINATION OF ISOTOPIC RATIOS**

- 7.1 Optimize the instrument conditions as outlined in “Work Instructions for Operating ICP-MS instrument”. Verify that the values (ion counts per second) for the tuning solution (Typically Li, In) are within acceptable limits of historical values. If the tuning values are too low, re-tune the instrument to get acceptable values. Minimum acceptable values are 800 000 counts for In.
- 7.2 Use the method optimized for isotopic ratios measurements as saved as “Nickel Separation from cobalt”. Usually longer time of analysis is necessary compared to total determinations. Therefore it is recommended to determine ratios separately from total uranium measurements.
- 7.3 Allow sufficient rinse time between 2 samples to avoid cross contamination.
- 7.4 Correct for mass discrimination using standard sample standard bracketing technique by analyzing a SRM certified in nickel:

[Tapez un texte]

- 7.4.1 The nickel IR in NIST SRM 986 Nickel Isotopic Standard should be measured at a level close to the level of nickel measured: between 1 and 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Order	Sample Type
<b>1</b>	<b>blank</b>
<b>2</b>	<b>SRM</b>
<b>3</b>	<b>Sample 1</b>
<b>4</b>	<b>Sample 2</b>
<b>5</b>	<b>SRM</b>
<b>6</b>	<b>Sample 3</b>
<b>7</b>	<b>Sample 4</b>
<b>8</b>	<b>SRM</b>

**Table 3: Proposed sample order for IR measurements**

## **8.0 CALCULATIONS AND REPORTING**

### **8.1 NICKEL ISOTOPES AND TOTAL NICKEL**

- 8.1.1 The data is copied as Excel file and processed for quantification of the target isotopes  $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{61}\text{Ni}$  and  $^{62}\text{Ni}$  in the samples using external calibration using an established calculation spreadsheet.
- 8.1.2 The nickel raw data is corrected using scandium internal standard signal.
- 8.1.3 Blank standard signal is subtracted from the standards signal and the reagent blank is subtracted from the samples signal.
- 8.1.4 Calculate the original concentration of nickel from the separation. The concentration is reported as  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

### **8.2 NICKEL ISOTOPIC RATIO MEASUREMENTS**

- 8.2.1 The nickel isotopes  $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{61}\text{Ni}$  and  $^{62}\text{Ni}$  are included in the method for the calculation of  $^{60}\text{Ni}/^{58}\text{Ni}$ ,  $^{60}\text{Ni}/^{61}\text{Ni}$  and  $^{60}\text{Ni}/^{62}\text{Ni}$  ratios
- 8.2.2 The data is copied as an excel file and processed for calculation of  $^{60}\text{Ni}/^{58}\text{Ni}$ ,  $^{60}\text{Ni}/^{61}\text{Ni}$  and  $^{60}\text{Ni}/^{62}\text{Ni}$  for the samples and the SRM using the established spreadsheet.
- 8.2.3 Correct the calculated ratios for mass discrimination using the mean ratio obtained from the measurements of SRM standard with a concentration close to the samples:
- 8.2.3.1 Calculate the measured mean ratio for the standard

$$R_M = \text{Standard} \frac{(1+2)}{2}$$

8.2.3.2 Calculate the mass discrimination factor K:

$$K = \frac{R_M}{R_C}$$

Where

$R_M$  is the mean ratio of the standard that brackets the samples

$R_C$  is certified ratio of the standard

8.2.3.3 Calculate the true ratio ( $R_t$ ) for the sample,  $R_s$

$R_m$  is the measured ratio for the sample

K is the mass discrimination factor

8.2.4 Determine precision (RSD%) from three replicate measurements.

8.2.5 Calculate the excess of  $^{60}\text{Ni}$  from natural isotopic ratio. The excess of  $^{60}\text{Ni}$  is reported as  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

### 8.3 COBALT 60 ACTIVITY MEASUREMENTS

8.3.1 Convert counting statistics into activities using the gamma counter software.

### 9.0 QUALITY CONTROL PROCEDURE

9.1 To ensure the proper operation of the instrument and that the precision of the analytical measurements meet the specifications of the method, the following quality control procedures shall be conducted concurrently with the analysis of the test sample.

9.2 The normal and correct operation of the ICP-MS shall be verified according to the following guidelines:

9.2.1 Run the ICP tune program daily using the SOP for ICPMS and verify that the values (ion counts per second) for the tuning solution (Typically In) are within acceptable limits of historical values. A slow decline in the numbers is to be expected. Record the tuning element values in the ICP logbook and include a copy of the tune program printout in the sample or report file. If the tuning values are too low, re-tune the instrument to get acceptable values. Minimum acceptable values are 800000 for In.

9.3 The normal and correct operation of the test method shall be verified according to the following guidelines:

9.3.1 Blank solutions: carry reagent blanks, and filter media blanks throughout the entire sample preparation and analytical process to determine whether the samples are being contaminated from laboratory or field activities. Process reagent blanks at a frequency of at least one per 20 samples, minimum of one per batch.

9.3.2 Quality control samples

9.3.2.1 Carry quality control samples through the entire sample preparation and analytical process to estimate the method accuracy on the sample batch, expressed as a percent recovery relative to the true value.

9.3.2.2 Process spiked reagent blank and spiked media blanks at a frequency of at least one pair per 20 samples, minimum of one per batch.

9.3.2.3 Monitor the performance of the method by plotting control charts of the relative percent recoveries of the spiked reagent blank, the spiked media blank and the reference material. Verify the measurement is within the warning limits ( $\pm 2s$ ) and does not exceed the control limits ( $\pm 3s$ ). Also, to evaluate method precision, plot control charts of the relative percent differences between duplicate for spiked media blanks and reference material.

9.3.2.4 If quality control results indicate that the method is out of control, investigate the reasons for this, take corrective action and repeat analyses.

9.3.3 Use the same concentration of internal standard in calibration blank, reagent blank, standards, and samples.

9.3.4 External Quality Assessment: It is recommended that the lab participates in relevant external quality assessment and proficiency testing schemes, if the lab is carrying analyses are metals in air samples on regular basis.

9.4 QC Acceptance Criteria

9.4.1  $R^2$  value of the calibration curve should be better than 0.998.

9.4.2 The value obtained for the spiked and SRM samples should be within 20% range of the expected concentration.

9.4.3 The difference in the internal standard value of the standards and sample solutions should be within 60-125%.

9.4.4 The signal generated by the analyte must be at least 10-fold higher than the signal generated by the method blank.

- 9.4.5 A method blank is considered acceptable if the blank is less than 10% of the lowest sample concentration.
- 9.4.6 The value obtained for the mid- and low level calibration control standards should be 90-110% and 70-130% respectively.
- 9.5 Remedial action if QC is not meet
  - 9.5.1 For criteria 9.4.1: Redo the calibration curve
  - 9.5.2 For criteria 9.4.2: Re-run once and if still unacceptable, all samples after the last acceptable sample should be repeated and reanalyzed.
  - 9.5.3 For criteria 9.4.3: Dilute the sample in order to reduce matrix effect.
  - 9.5.4 For criteria 9.4.4: Use a lower dilution factor or consider preconcentrating the sample.
  - 9.5.5 For criteria 9.4.5: re-run the blank.
  - 9.5.6 For criteria 9.4.6: Recalibrate the instrument and redo analyses

## **10.0 METHOD PERFORMANCE**

### **10.1 Precision and bias**

- 10.1.1 Repeatability (r): The deviation between replicate test results, as obtained from analysis of NIST SRM 986 Nickel Isotopic Standard by the same analyst using the same instrument under constant operation conditions, in the normal and correct operation of the test method, should not differ by more than the following repeatability limit at 95% probability level ( $1.960 \times \sqrt{2} \times CV\%$ ).
- 10.1.2 Bias (Trueness): To determine the bias, a recovery study must be performed. The bias can be determined in two ways depending on the instrument.

#### **10.1.2.1 Spiked Solutions**

Ten spiked solutions (or ten successive analyses of one spiked solution) are analyzed according to the method and the mean recovery is calculated as follows:

$$\text{Mean Recovery (\%)} = \frac{C_m}{C_t} * 100$$

Where:

C<sub>m</sub> is the mean measured concentration

C<sub>t</sub> is the true concentration or the accepted reference value.

Solutions are spiked at a concentration close to the expected value in the samples.

Usually recoveries between 80 and 120% are considered to have no bias.

#### 10.1.2.2 Certified Reference Material (CRM)

Ten replicates of the CRM are analysed according to the method and the bias is calculated as follows:

$$\text{bias (\%)} = \frac{C_m - C_t}{C_t} * 100$$

Where  $C_m$  is the mean measured concentration and  $C_t$  is the true concentration or the accepted reference value.

### 10.2 LIMIT OF DETECTION

#### 10.2.2 INSTRUMENT DETECTION LIMIT (IDL)

- 10.2.2.1 IDL is the lowest concentration at which the instrumentation can distinguish analyte content from the background generated by a minimal matrix. The IDL is determined from blank, acidified ultrapure water as the matrix and from the same calculation methods used to determine a method detection limit.

#### 10.2.3 METHOD DETECTION LIMIT (MDL)

- 10.2.3.1 The MDL is the lowest concentration of uranium in the sample matrix that can be reliably detected and is statistically distinct from the response obtained for a blank run through the complete method.
- 10.2.3.2 Determination of the MDL of the method based on ASTM D7035-04. It is calculated as follows:

$$\text{MDL} = 3 * s$$

$s$  is standard deviation obtained from seven successive analyses of a blank sample.

#### 10.2.4 METHOD QUANTIFICATION LIMIT (MQL)

- 10.2.4.1 The MQL is the minimum amount or concentration of an analyte that can be identified measured and reported with 95% confidence that the analyte concentration is greater than zero.
- 10.2.4.2 The limit of quantification of the method is calculated as follows:



$$MQL = 10 * s$$

Where s is the standard deviation used in the calculation of the MDL of the method and 10 is the recommended arbitrary factor for MDL.

## **11 CONTROL VALUES FOR ISOTOPIC RATIOS**

- 11.1** The ratios  $^{60}\text{Ni}/^{58}\text{Ni}$ ,  $^{60}\text{Ni}/^{61}\text{Ni}$  and  $^{60}\text{Ni}/^{62}\text{Ni}$  are calculated and compared to ratios of NIST SRM 986 Nickel Isotopic Standard. The ratio should be 0,385135135, 23 and 7,235099338 respectively.

# Annex E5

$^{60}\text{Co}$  radiochronometer reference comparison

National Research Council Canada

**CRTI-2008-0173TD**  
 **$^{60}\text{Co}$  radiochronometer reference comparison**  
**PIRS # 1728**

R.Galea<sup>1</sup>, K.Moore<sup>1</sup>, P.R.B.Saull<sup>1</sup>, L.Yang<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>NRC-Ionizing Radiation Standards, <sup>2</sup>NRC-Chemical Metrology

March 27, 2013

## 1 Introduction

One of the main outcomes of the CRTI project 2008-0173TD was the development of a radiochronometer reference material based on  $^{60}\text{Co}$ . This report details the preparation of the standard and a round robin comparison between the Atomic Energy of Canada Limited (AECL), Argonne National Laboratory (ANL), the Canadian Nuclear Safety Commission (CNSC), Health Canada (HC), Laval University and the Royal Military College (RMC).

## 2 Production of the radiochronometer reference material

RMC was charged with the irradiation of pure  $^{59}\text{Co}$  foil to produce the  $^{60}\text{Co}$  material to be used by the collaboration for the development of Standard Operating Procedure (SOP) test material as well as to serve as the material to be used in a round robin comparison of an age reference standard. As the project length was comparable to the half life of the  $^{60}\text{Co}$  isotope it would have been difficult to produce a true blind test when the laboratories essentially knew when the test material was irradiated. A proposal was put forth by NRC to create artificially aged  $^{60}\text{Co}$  reference material by spiking the active solution with  $^{60}\text{Ni}$  to create a  $^{60}\text{Co}$ : $^{60}\text{Ni}$  ratio corresponding to an age of choice.

Enriched  $^{60}\text{Ni}$  foil was purchased that had a isotopic enrichment of 99.3% in  $^{60}\text{Ni}$ . This foil was dissolved in a mixture of 1 M HCl and 1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  to produce a parent spike solution. The concentration of the  $^{60}\text{Ni}$  was determined based on the mass of the foil and the mass of the final solution and was confirmed by a measurement performed by the chemical metrology group via ICP-MS analysis.

In a similar fashion the cobalt solutions, either  $^{59}\text{Co}$  unirradiated or a piece of the same foil irradiated in the RMC Slowpoke-2 reactor was dissolved using the same mixture of HCl and  $\text{H}_2\text{O}_2$  used in the  $^{60}\text{Ni}$  digestion. The highest purity HCl and  $\text{H}_2\text{O}_2$  are used to prevent the

contamination of the final mixtures. Applying heat would increase the rate of dissolution but this was avoided in the case of radioactive foil digestion in order to minimize potential contamination outside of the dissolution vessel. Without heat a typical foil weighing approximately 0.5 g and 1 square centimeter in area takes a day and a half to completely dissolve.

There were seven sets of mixtures produced using only the unirradiated  $^{59}\text{Co}$  foils. The intent of these sets was to test the production, transportation and evaluation of the cobalt, nickel separation procedure. With the third set, the production scheme at NRC was established and the same procedure used for the remaining comparisons, including two comparisons with active material.

## 2.1 Procedure

The glassware used in the digestion of the cobalt and nickel materials was pre-rinsed in high purity HCl, then allowed to dry inverted for several days. The glassware was then weighed before and after the introduction of any acid or solid material. Redundant weights were performed at each stage of the material production in order to establish traceability to the parent solutions.

After complete digestion of the cobalt foil was performed, the solutions were filtered through filter paper to ensure no solid pieces remained. The solutions were then weighed once more and distributed over several nalgene bottles. The number of bottles corresponded to the number of different mixtures being made. The nalgene bottles were rinsed with the high purity HCl and left to dry for several days in the same manner as the digestion glassware. These bottles were weighed empty and after the addition of material. The transfer was achieved using a large volume pipette tip and the parent solution was withdrawn in its entirety in a single pull when possible. This pipette tip was not pre-rinsed.

Each nalgene bottle was then topped up with the high purity 0.1 M HCl to a volume that was required for the number of samples to be made. Each nalgene bottle, which represents a different mixture and hence age reference, was then spiked with the appropriate amount of  $^{60}\text{Ni}$  from the  $^{60}\text{Ni}$  parent solution using a new but unrinsed pipette tip. The same pipette tip was used in each of the next draws of solution from the  $^{60}\text{Ni}$  parent.

Once the nalgene bottles were sufficiently mixed, a new large volume pipette tip was used to deposit approximately 5 ml of solution into each of a number of glass ampoules. After weighting, the ampoules were sealed using an automatic flame sealer. The Flame Sealed Ampoule (FSA) was swiped over its entire surface with a moistened filter paper. The paper was then counted using a Bicon Frisk Meter coupled with a Geiger-type probe. If no detectable activity above background was found the ampoule is immersed in water at close to the boiling temperature, both upright and in an inverted position to search for leaks. If a leak was found the ampoule was re-sealed. Re-sealed ampoules were not distributed in the comparison.

## 2.2 Standardization

The reference material was standardized using the National Research Council (NRC) primary standard  $4\pi\beta\gamma$  coincidence counting systems[1]. Three to five high efficiency thin film sources (VYNS) were prepared from one of the FSAs from each mixture and measured in the primary standard counting systems.

The coincidence counting system is comprised of a pressurized proportional counter which detects the  $\beta$ s emitted from the source and a system of sodium iodide detectors to measure the  $\gamma$  which is emitted in coincidence to the  $\beta$  particle. The efficiency of the primary  $\beta$  counter is varied and the extrapolation to 100% determines the activity of the source.

The activity dispensed on each source was weighed using a Mettler Toledo XP26 microbalance and had a typical weight of 15 mg. The mean result of the measured activity per mass of solution for the sources determined the certified massic activity for the mixture. With a knowledge of the dilution factors a comparison between all the samples was performed in order to trace back to the common parent  $^{60}\text{Co}$  solution as a check (See Figure 1). There was a single outlier VYNS source from mixture #2 which was not included in the mean.

Due to the high  $\text{Co(59)Cl}_2$  salt content common to all the mixtures the thin film sources were not as thin as in other standardizations. This translated into a slightly higher uncertainty in the activity determination of the samples but still below 1%.

## 2.3 Final active comparison

Six laboratories were included in the final comparison. CNSC, HC, Laval University and RMC were the labs which participated in the collaboration to produce the SOP. AECL and ANL in the USA were added for the final comparison. They were sent the official SOP and a kit containing the resin and columns which they would need to perform the analysis.

NRC provided HC, RMC, AECL and ANL a  $^{60}\text{Co}$  activity standard to aid in the determination of the activity of the unknowns. The  $^{60}\text{Co}$  massic activity uncertainty for the mixtures was 0.3% at  $k=1$  and the  $^{60}\text{Ni}$  parent concentration uncertainty was 3% at  $k=1$  as determined by the chemical metrology group at NRC.

Each group was sent five unknown sample mixtures corresponding to the ages given in Table 1. Mixture #1 received no  $^{60}\text{Ni}$  spike. In addition, the participating labs requested that an age reference be provided in order to provide a quality control on their execution of the SOP. Rather than provide the labs with another mixture from the same parent  $^{60}\text{Co}$  material another  $^{59}\text{Co}$  parent material, a  $^{59}\text{Co}$  flux wire, was irradiated by RMC. NRC purchased a new  $^{60}\text{Ni}$  enriched foil sample in order to have a completely different lot number for the  $^{60}\text{Ni}$  parent solution as well but this did not arrive in time for the production of the mixtures for this comparison. Therefore, while the  $^{60}\text{Co}$  for the unknowns and the age reference were of different parentage, the  $^{60}\text{Ni}$  spike was common to both mixtures. The age reference characteristics are also given in Table 1.

NRC received the four pieces of cobalt foil and one piece of cobalt flux wire on December 3, 2012. Three of the Cobalt foils were used in the comparison parent mixtures and the flux wire was used as the parent for the age reference. The Cobalt foils and flux wire were processed on different days. All mixtures were prepared within two weeks from the receipt of the material.

Mix ID	Expected Ni-60 Conc (ppb ng/g)	Uncertainty Ni-60 Conc ( $\pm$ ppb)	Expected Co-60 Conc (ppb ng/g)	Uncertainty Co-60 Conc ( $\pm$ ppb)	Sample Age (years)	Uncertainty in sample age ( $\pm$ years)
NRC						
1	0.056	0.001	11.164	0.033	0.0383	0.001
2	1.168	0.024	10.166	0.030	0.8270	0.016
3	5.172	0.109	11.249	0.034	2.8770	0.051
4	12.874	0.273	10.815	0.032	5.9628	0.088
5	49.565	1.054	9.325	0.028	14.0151	0.137
age ref.	10.725	0.258	5.178	0.016	8.5328	0.024
age ref. Extra	59.313	1.779	13.040	0.026	13.0305	0.187

Table 1: Prepared  $^{60}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$  ratios and corresponding ages for the comparison samples and age reference. The reference date for these samples was December 12, 2012 at 12:12:12 (EST).

### 3 Results

In the course of analysis, it was consistently reported by all labs that the age reference and one of the unknowns contained a large background natural nickel content or an effective background resulting from other isotopic interferences. This resulted in a large uncertainty in their reported results for those particular samples. The groups were offered another age reference but only AECL took advantage of this offer.

Neither the ampoules nor pipette tips were pre-rinsed in clean high purity acids as described in Section 2.1. There were in total eight prior production runs of comparison materials and since this issue had never been observed the NRC's procedure seemed robust. In any case a large natural nickel background could be dealt with as some groups demonstrated. Nevertheless, an analysis of the NRC laboratory procedure indicated that the pipette used in the  $^{60}\text{Ni}$  spike could have been the only potential source of contamination. All groups reported the high background in mixture #2, which was the first to receive the  $^{60}\text{Ni}$  spike. As the pipette tip was reused for the subsequent spikes the first aliquot effectively rinsed the pipette clean. The ampoules are unlikely to be the source of the problem as the high background was always observed in a common group of mixtures. Finally, the age reference was once more the first and only mixture created on that particular day and once more a contaminated pipette tip could have been the culprit. The pipette tips are stored on a lab bench and were uncovered for short periods of time. This procedure was mimicked and two samples of  $^{60}\text{Ni}$  were sent to CNSC

for measurement. The effect could not be reproduced. Nevertheless, future mixtures will avoid this potential contamination and samples will be validated before being certified.

The labs were all successful in determining the  $^{60}\text{Co}$  concentration as seen in Figure 2 and Figure 3 and summarized in Table 2. The  $^{60}\text{Ni}$  measurement was more challenging (See Figure 4 and Figure 5). In previous comparisons it was clear that samples with ages below two years were difficult to measure within 20% of the true age. This was the case once more in this comparison as seen in Figure 6 and Figure 7. Nevertheless, RMC correctly reported less than one year for the two lowest age sources. While not reporting an age, RMC did report the  $^{60}\text{Co}$  and  $^{60}\text{Ni}$  concentrations and thus a calculated age is shown for RMC in Figure 6 and Figure 7. While the goal was set at  $\pm 20\%$  of the true age, an acceptable result would be  $\pm 1$  year for forensic purposes. Comparing the weighted average of the measured ages to the that determined by NRC also indicates the difficulty in the analysis of low age samples (See Table 3) while all the other samples are systematically high but within the  $\pm 20\%$  goal. The range of applicability of the developed SOP should be the topic of another study.

## 4 Conclusion

The comparison of a  $^{60}\text{Co}$  radiochronometer reference material between six laboratories in Canada and USA was performed. The majority of the laboratories reported the age to within 20% of the true age for samples with reference ages greater than two years. For low age samples ( $< 1$  year), the measurement of the low  $^{60}\text{Ni}$  concentration leads to large relative uncertainties.

The age reference and one of the unknowns were all observed to have high natural nickel backgrounds resulting in large uncertainties on the values reported. This large background may have been due to a contamination during the production stage and can be addressed in future reference samples to prevent its occurrence again. Validation of representative materials should be performed for commercial production of  $^{60}\text{Co}$  radiochronometer reference materials. Nevertheless, it was instrumental in demonstrating difficulties that may be presented should the labs receive a *real world* sample recovered from the interdiction of an illicit source or in a post dirty bomb detonation scenario.

## References

- [1] D.Santry and G.Bowes, *Nuc.Inst. and Meth.* **A339** (1994) 349-356.

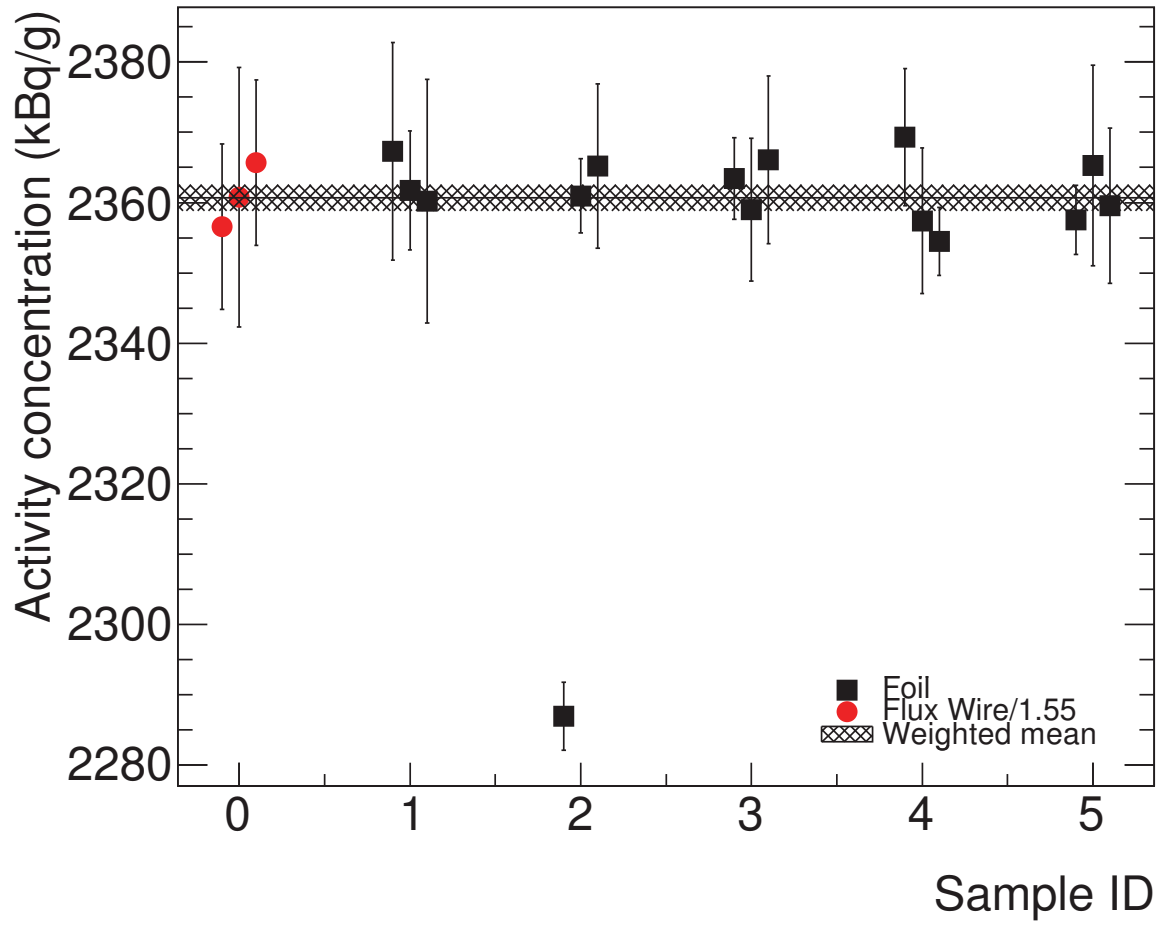


Figure 1: Parent  $^{60}\text{Co}$  activity concentration determination for the individual VYNS made from the five mixtures prepared for the round robin exercise for a reference date of December 12, 2012 at 12:12:12 (EST). The red circles are the activity concentration of the VYNS sources prepared from the flux wire and are scaled by 1.55 for display purposes. All uncertainties are given at  $k=2$ .



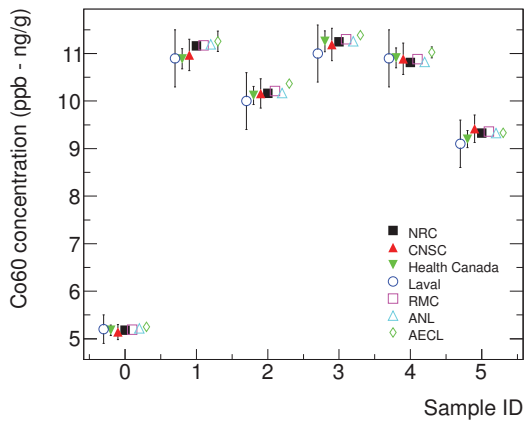


Figure 2: Prepared  $^{60}\text{Co}$  concentration compared to those reported by the round robin participants. All uncertainties are shown at  $k=1$ . The uncertainty for the NRC value is smaller than the marker.

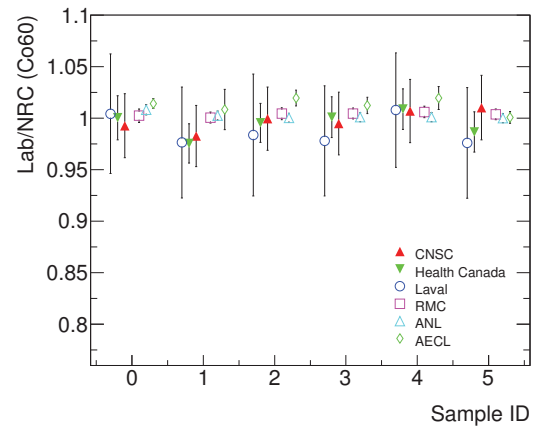


Figure 3: The ratio of the  $^{60}\text{Co}$  concentration reported by the participating lab and that prepared by NRC. All uncertainties are shown at  $k=1$ .

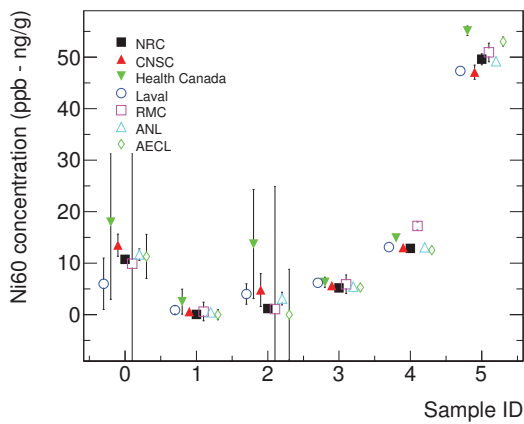


Figure 4: Prepared  $^{60}\text{Ni}$  concentration compared to those reported by the round robin participants. All uncertainties are shown at  $k=1$ . The uncertainty for the NRC value is smaller than the marker.

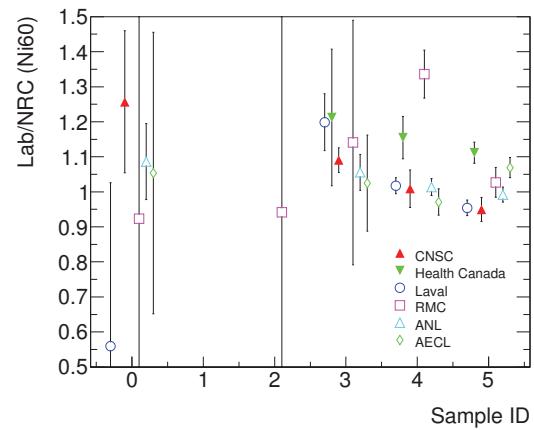


Figure 5: The ratio of the  $^{60}\text{Ni}$  concentration reported by the participating lab and that prepared by NRC. All uncertainties are shown at  $k=1$ .

Mix ID	Measured Ni-60 Conc (ppb ng/g)	Uncertainty Ni-60 Conc ( $\pm$ ppb)	Measured Co-60 Conc (ppb ng/g)	Uncertainty Co-60 Conc ( $\pm$ ppb)	Sample Age (years)	Uncertainty in sample age ( $\pm$ years)
CNSC						
1	0.57	0.52	10.97	0.33	0.39	0.3440
2	4.78	3.19	10.16	0.31	2.93	1.6240
3	5.64	0.14	11.19	0.34	3.10	0.0991
4	12.99	0.63	10.89	0.33	5.97	0.2370
5	47.07	1.38	9.42	0.29	13.62	0.2670
age ref.	13.48	2.15	5.14	0.16	9.79	0.8929
Health Canada						
1	2.51	2.42	10.89	0.42	1.58	1.38
2	13.71	10.59	10.12	0.39	6.51	3.38
3	6.27	1.00	11.26	0.43	3.37	0.45
4	14.87	0.71	10.91	0.42	6.54	0.27
5	55.10	0.92	9.20	0.36	14.78	0.27
age ref.	17.97	15.02	5.18	0.21	11.38	4.94
Laval University						
1	0.9	0.8	10.9	0.6	0.6	0.5
2	4.0	2.0	10.0	0.6	2.6	1.1
3	6.2	0.4	11.0	0.6	3.4	0.2
4	13.1	0.1	10.9	0.6	6.0	0.2
5	47.3	0.4	9.1	0.5	13.8	0.4
age ref.	6.0	5.0	5.2	0.3	5.9	3.4
RMC						
1	0.6	1.8	11.17	0.05	< 1	
2	1.1	23.8	10.21	0.05	< 1	
3	5.9	1.8	11.30	0.05	3.20	0.80
4	17.2	0.8	10.88	0.05	7.22	0.23
5	50.9	1.8	9.36	0.04	14.17	0.23
age ref.	9.9	22.4	5.19	0.03	8.12	11.31

Mix ID	Measured Ni-60 Conc (ppb ng/g)	Uncertainty Ni-60 Conc ( $\pm$ ppb)	Measured Co-60 Conc (ppb ng/g)	Uncertainty Co-60 Conc ( $\pm$ ppb)	Sample Age (years)	Uncertainty in sample age ( $\pm$ years)
ANL						
1	0.42	0.19	11.191	0.036	0.28	0.12
2	3.10	1.23	10.169	0.033	2.02	0.70
3	5.46	0.24	11.260	0.036	3.01	0.11
4	13.05	0.13	10.825	0.035	6.02	0.04
5	49.17	0.19	9.325	0.030	13.96	0.03
age ref.	11.65	1.13	5.22	0.02	8.92	0.51
AECL						
1	0.0	1.0	11.257	0.215	0.00	0.68
2	0.0	8.8	10.365	0.0720	0.00	6.46
3	5.3	0.7	11.388	0.081	2.91	0.32
4	12.5	0.4	11.026	0.115	5.76	0.14
5	53.0	0.9	9.331	0.045	14.44	0.11
age ref.	11.3	4.3	5.251	0.019	8.73	1.98
age ref. Extra	59.2	2.2	12.904	0.0450	13.08	0.23

Table 2: Prepared and reported  $^{60}\text{Co}$  and  $^{60}\text{Ni}$  concentrations for the comparison samples and age reference. The reference date for these samples was December 12, 2012 at 12:12:12 (EST). All uncertainties are shown at  $k=1$ .

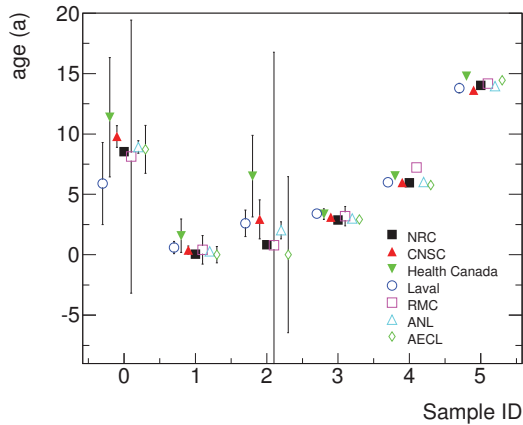


Figure 6: Prepared age compared to those reported by the round robin participants. All uncertainties are shown at  $k=1$ . The uncertainty for the NRC value is smaller than the marker.

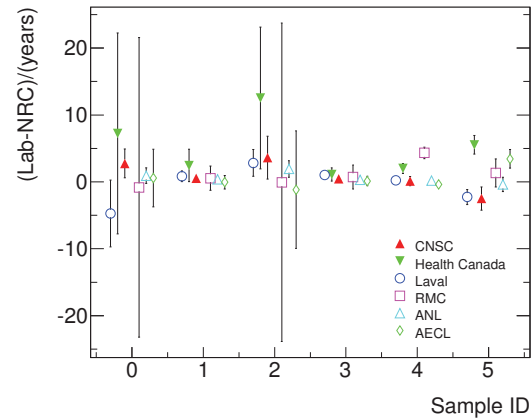


Figure 7: Difference between the age reported by the round robin participants and the prepared age. All uncertainties are shown at  $k=1$ .

Mix ID	Weighted average (years)	Weighted Uncertainty (years)	(Lab age)/(NRC age)	Uncertainty in ratio
1	0.31	0.11	8.00	2.31
2	2.36	0.55	2.85	0.35
3	3.06	0.08	1.06	0.09
4	6.04	0.04	1.01	0.05
5	14.01	0.03	1.00	0.03
age ref.	9.07	0.43	1.06	0.05

Table 3: Weighted average of age for all participating labs for the unknown samples and age reference compared to the prepared NRC age.

# Annex E6

Cobalt-60 Collaboration with Canada Participation in  
Cobalt-60 Round Robin.

Argonne National Laboratory

## **Work Instruction CSE-WI-5 Rev. 1**

### **ANL. 11.005: Cobalt-60 Collaboration with Canada Participation in Cobalt-60 Round Robin**

DNDO Program Manager: William Ulicny  
IAA: *HSHQDC-10-X-00167*

Jennifer Steeb, Don Graczyk, Yifen Tsai, Vivian Sullivan and  
David Chamberlain

ANL-NTNFC-13-008

March 19, 2013



*This page left intentionally blank.*

## 1 Introduction

Health Canada is initiating production of a Co-60 reference material for forensics purposes. Although Co-60 is not at the top of the US priority list of RDD materials, the US is in a unique position to benefit from collaborating with the Canadians at this time. By providing them information we developed previously through DHS-funded work, we can dramatically shorten their time to producing a reference material that will meet our needs and specifications. In turn, the Canadians will include us in round-robin tests of the material they produce and make the final product and data available to us.

## 2. Technical Summary

In February, effort was focused on activities supporting Argonne's participation in the Co-60 Age Dating round-robin exercise organized by the National Research Council of Canada (CRNC). First, a rehearsal of the Co/Ni separations and nickel measurements by ICP-MS was completed with an inactive Co and Ni solution sample provided by CRNC in a flame-sealed ampoule like the ones containing the radioactive Co-60 samples, and having cobalt and Ni-60 concentrations comparable to those in the radioactive samples. The experience gained in this practice run helped to confirm expectations on which we had planned our operations and to fine tune the techniques our analysts would use when handling the radioactive samples. Following the successful practice run, the radioactive samples for the round robin were opened, transferred to sterile centrifuge vials, and aliquoted in duplicate (triplicate for the counting standard) by mass. The  $^{60}\text{Co}$  in each aliquot was determined by comparing gamma count rates for each aliquot of the unknown samples against count rates for aliquots of a standard  $^{60}\text{Co}$  solution, which was certified by CRNC and provided with the round-robin samples. Once the gamma-counting data were collected, the nickel in each aliquot was separated from cobalt in the aliquot using the anion-exchange procedure specified for the exercise. The nickel fraction from each aliquot (twelve samples in total) was collected in a cleaned quartz beaker containing a measured amount of manganese internal standard, evaporated to dryness, and ultimately brought into solution in 2% nitric acid (roughly 10 mL) for ICP-MS analysis. The samples were analyzed in two ICP-MS runs that comprised measuring a set of calibration standards prepared from a commercial spectroscopic standard solution, and one aliquot of each of the six round-robin samples. The ICP-MS data were processed to correct the data for non-linearity effects and to sort out the  $^{60}\text{Ni}$  excess attributable to  $^{60}\text{Co}$  decay from  $^{60}\text{Ni}$  associated with natural nickel present in the samples. Some of the round-robin samples were found to contain sizable amounts of natural nickel compared to the excess  $^{60}\text{Ni}$ , which made determining the excess very challenging. Results from the  $^{60}\text{Co}$  gamma counting and the excess  $^{60}\text{Ni}$  ICP-MS measurements were assigned uncertainties by summing (in quadrature) contributions from pertinent statistical and systematic uncertainty sources. The results and associated uncertainties were compiled in the format of the reporting template provided by CNRC for the round robin exercise and were transmitted to CRNC on March 8. Overall, duplicate analyses conducted during the measurements agreed within the uncertainties estimated. More details of the operations and observations made during our method development and application can be found in the following paragraphs.

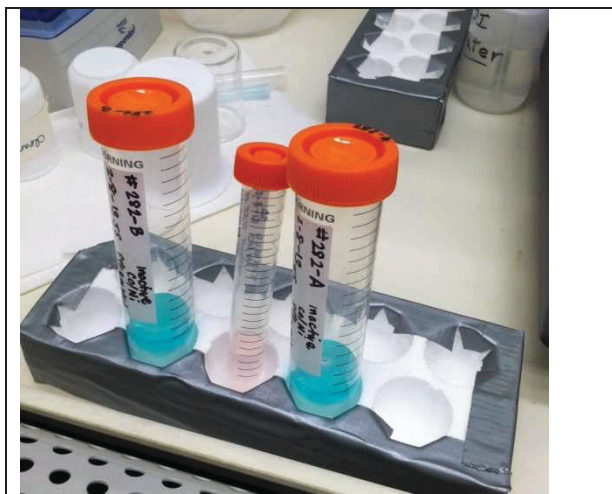


## 2.1 Rehearsal of laboratory operations using inactive Co/Ni solution.

With the preliminary data from January suggesting Mn was the best choice of internal standard for nickel, a set of calibration standards with nominal concentrations of 0, 1, 5, 10, 25, 50, 100, and 200 ng/g of Ni and 25 ng/g of  $^{55}\text{Mn}$  were prepared. Each standard was prepared in a pre-cleaned 125-mL FEP Teflon® container, with all aliquots and dilutions measured by mass. A verification run with the standards was made with the ICP-MS. Good consistency among the standards was observed when the instrument response curve was defined using ratios of the Ni-isotope/Mn signals vs. the corresponding ratios of Ni-isotope to mass of Mn solution added. This use of ratios for the instrument calibration is a variation of a similar approach developed at NIST for high-precision elemental analysis using ICP-OES and is a special feature of Argonne's ICP-MS measurement strategy. Background signals present at Ni-58 from the molecular ion  $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$  were adequately compensated by subtracting the average of the 2%  $\text{HNO}_3$  blanks bracketing each sample. Backgrounds under the peaks at mass 60, 61, and 62 were negligibly small. Ratios of 60/58, 60/61, and 60/62 correlated well among all standards within the run and gave consistent corrections for  $^{60}\text{Ni}$  from the natural-abundance element present. Based on these results, we judged the ICP-MS measurements satisfactory and were ready to move forward with separation and analysis of the inactive Co/Ni samples.

The inactive solution was supplied at our request by CNRC as an aid to setting up and demonstrating the  $^{60}\text{Co}$  analysis procedures in our laboratory, since we had not participated in earlier inter-laboratory evaluations of performance and had no experience with the type of sample that we might encounter. The solution for our practice run was contained in a flame-sealed glass ampoule identical to the round-robin samples, and consisted of 5 mL of 0.1 M HCl having a  $^{59}\text{Co}$  concentration of about 600,000 ppb and a  $^{60}\text{Ni}$  excess concentration of  $14.26 \pm 0.02$  ppb according to CNRC. The solution in the ampoule was light pink in color. The ampouled sample allowed us to refine our technique for opening the ampoule while wearing cut-resistant gloves and transferring the solution to a 15-mL sterile centrifuge vial for storage. Next, we transferred two 1-mL aliquots into separate, previously weighed, 50-mL vials and weighed the vials to determine the mass of each aliquot. We had opted to determine the analytes of interest in units of amount per unit mass of solution rather than amount per unit volume because mass measurements are more accurate than volume measurements by more than an order of magnitude. We had also proposed as part of our analysis strategy to convert the 0.1 M HCl acid matrix to the 9 M HCl concentration desired for loading the ion exchange column by simply adding an appropriate amount of concentrated HCl instead of evaporating down the sample aliquot and re-dissolving the dry residue. Our approach would result in a larger volume of solution being loaded on the column, but given our knowledge of the ion exchange behavior of Co and Ni, this was deemed to be only a minor disadvantage compared to the time and effort of the evaporation and potential for sample loss that the recommended approach entails. In keeping with our strategy, we added 5.7 mL of concentrated Optima grade (Fisher) HCl to each of the 1 mL aliquots to create a 9 M HCl matrix suitable for loading onto the column. On adding the

concentrated HCl, the color of the solution changed from light pink to aqua-blue (Figure 1). This was unexpected but not surprising; the addition of concentrated HCl changed the coordination sphere of the cobalt ions from water to chloride.



**Figure 1.** Illustration of the inactive cobalt solution (middle) changing from light pink to blue (far left and right) after the addition of concentrated HCl.

Following the addition of concentrated HCl, the sample was pumped onto the column at a rate of 0.5 mL/min. The 6.7 mL of Co/Ni solution was pumped down until approximately 5 mL had passed through the column. At this point, the procedure dictated that we discard the first 5 mL that had eluted from the column, and collect the remaining eluent as the Ni fraction. A 100-mL quartz beaker containing nominally 1 g of 250 ng/g Mn-55 internal-standard solution was positioned as the collection vessel for nickel. The remaining solution was pumped until approximately 100  $\mu$ L remained in the centrifuge vial. An additional 2 mL of 9 M HCl was added to the vial and pumped onto the column. This rinsing step was repeated two times with 1 mL of 9 M HCl added to the vial and pumped to the column until 100  $\mu$ L remained. After all of the inactive solution was loaded onto the column, an additional 25 mL of 9 M HCl was eluted to ensure all Ni was transferred into the collection beaker. The collection beaker containing the eluted nickel and manganese internal standard was placed on a hotplate and gently brought to dryness. The bright color of the cobalt served as an excellent visual indicator as to where the cobalt was on the column at each stage of the separation. An image of the Co retained on the column after the nickel elution is shown in Figure 2. Cobalt was eluted with 30 mL of water at a rate of 1 mL/min.



**Figure 2.** Image of cobalt retained on the anion-exchange resin column (bright blue green band at bottom of column) after nickel was eluted.

The nickel/manganese mixture was brought to dryness to drive off excess HCl. Then, approximately 1 mL of concentrated nitric acid was added to the sample and also taken to dryness; this step was repeated an additional time to fully convert the residue to nitrate salts. To bring the salts back into a suitable matrix for ICP-MS, we added a small amount of methanol and 2% HNO<sub>3</sub>, heated to eliminate the methanol, and transferred the mixture into a previously weighed, sterile, 15-mL centrifuge vial. We rinsed the beaker with two additional portions of 2% nitric acid and transferred these to the centrifuge vial as well, producing a final solution volume between 10 and 12 mL. The methanol addition was made to dissolve any organic residue from the column that might be trapping nickel/manganese salts at the bottom of the beaker. The vial of solution was weighed and sent to the ICP-MS laboratory for analysis. The ICP-MS measurements determined the excess Ni-60 concentration in duplicate aliquots taken through the separation to be 12.89 ng/g and 12.98 ng/g. The measured concentrations were precise but recovery was low relative to the 14.26 ng/g reference value provided by CNRC. Based on observation of the blue-colored cobalt band eluting from the column as water was pumped into it, we judged that, with our column, some of the analyte was leaving the column near the 5-mL cut point for the discard volume. Rather than establish an exact discard volume to use, we decided to collect all of the 9 M HCl eluent for the <sup>60</sup>Co samples and thereby avoid losing nickel in the discard. The only drawback from this deviation to the recommended procedure was adding 5 mL to the volume that had to be evaporated in converting to the nitric acid matrix for ICP-MS.

Using manganese as the internal standard and adding the manganese to the collection beaker worked well; these features were incorporated in our final procedure.

## 2.2. Analysis of the $^{60}\text{Co}$ round-robin samples.

**Sample Handling and Aliquoting.** A total of seven  $^{60}\text{Co}$  samples, each containing 5 mL of 0.1 M HCl in a flame-sealed glass ampoule, were delivered to Argonne in late January. The shipment included: 1) five unknown  $^{60}\text{Co}$  samples labeled A12368, A12381, A12393, A12399, and A12403; 2) one certified counting standard (CRM-2012-FSA-CO60-A12300 from the National Research Council of Canada, reference time 9/1/2012 at 12:00 PM EST); and 3) one age-reference sample (reference time of 12/12/2012 at 12:12 PM EST). The ampoules were opened one-at-a-time, with the entire contents of each transferred into a sterile 15-mL centrifuge vial for storage. Before the storage vial was closed, two or three 1-mL aliquots of the solution were pipetted into separate, previously weighed, 50-mL sterile centrifuge cones for use in subsequent measurements. Two aliquots were taken for the age-reference sample and the five unknown samples; three aliquots were taken from the counting standard for calibrating the gamma-counting system. Each vial containing a solution aliquot was weighed and the mass of solution it contained was calculated and recorded. After the vials were weighed, 5.7 mL of concentrated HCl (33 wt% HCl) was added to each to adjust the acid concentration 9 M HCl.

**Gamma spectroscopy of  $^{60}\text{Co}$ .** Gamma measurements were made prior to separating the cobalt and nickel in each sample to avoid introducing errors from transfer losses and to take advantage of the uniform geometry provided by each aliquot being contained in essentially identical solution volumes in identical centrifuge cones. The plan of analysis consisted of taking the ratio of the count-rate from each unknown to the count rate from the CNRC counting standard. Counts were acquired at both 1332 and 1173 keV and results from the measured activities from the two peaks were averaged. All samples were measured at a fixed geometry approximately 20 cm from the detector for a minimum total count of 250,000 at each energy peak; this minimum count was chosen to reduce the uncertainty contribution from counting statistics to 0.2%. The gamma detector (Ortec<sup>®</sup> GEM Series 50195-P HPGe Coaxial) was calibrated using the certified counting standard by relating the counts per second (cps) observed for each aliquot of the standard to the decay-corrected disintegrations per second (Bq) from the certified specific activity and the aliquot mass. Count rates for each peak were evaluated using Ortec<sup>®</sup> GammaVision software. The activity of each unknown sample was calculated by converting the recorded cps to Bq using the efficiency measured from the counting standard and dividing by the aliquot mass to give Bq/g. The result for each sample was adjusted for decay to the reference time (12/12/12 at 12:12 PM EST) specified by the round-robin. Results from the gamma counting were consistent with expected counting statistics and showed a pooled relative standard deviation of 0.19% between activities determined with the 1332 keV peak and the 1173 keV peak. On averaging the values from the two peaks for each aliquot and subsequently averaging the averages over the two aliquots that were analyzed for each sample, counting statistics produce an uncertainty contribution to the  $^{60}\text{Co}$  concentrations of 0.10%. Uncertainty from the certified activity of the calibration standard (0.3%,  $k=1$ ) dominates the combined uncertainty of the gamma results, which we assigned as  $(0.3^2 + 0.1^2)^{0.5}$  or 0.32%, relative. After the gamma data were deemed acceptable, the unknown and age-reference samples were moved from the counting area

to the laboratory hood where the anion exchange column was set up so the Co/Ni separations could be done.

**Separation of nickel and cobalt.** Prior to beginning operations to separate the nickel and cobalt in the sample aliquots, fourteen quartz beakers (twelve for the duplicate samples and two spares) were cleaned by refluxing with concentrated aqua regia for 4 hours, rinsing with copious amounts of DI water, and drying face-down under a hepa-filtered laminar flow hood. After drying, each beaker was tared on a five-place balance and a 1-mL aliquot of the stock 250 ng/g Mn internal standard solution was added; the mass of the added solution was recorded. The beaker was covered with Parafilm® and set aside until needed for use in collecting the separated nickel fraction from one of the sample aliquots. Samples were separated on the column in alpha-numeric order according to sample number, beginning with the Age-Reference duplicates and ending with A12403-A and -B aliquots. Each separation followed the optimized separation procedure described in Section 1. The nickel fractions were collected in the quartz beakers containing Mn internal standard. The cobalt fractions in DI water were collected in 50-mL centrifuge cones, which were capped and put in shielded storage for eventual disposal. Between samples, the column was rinsed with 50-mL of DI water and conditioned with 30 mL of 9 M HCl. The column was left under DI water when left unused for more than a few hours.

The time of separation of each aliquot was recorded in the notebook for use in subsequent decay-correction calculations. After the nickel-containing eluent was collected from each sample, the quartz beaker that it was collected in was moved to the hotplate and gently dried following the nitrate conversion procedure outlined in Section 1. All samples were brought up in 2% HNO<sub>3</sub> and quantitatively transferred into pre-weighed 15-mL sterile centrifuge vials for subsequent ICP-MS analysis to determine the <sup>60</sup>Ni content.

**ICP-MS determination of <sup>60</sup>Ni.** Because the number of samples produced in separating the twelve aliquots taken from the six round-robin samples would require a very long run on the ICP-MS when calibration standards and blanks were included in the run, the measurements were split into two runs that were carried out on separate days: the “A” aliquots from each sample (for a total of 5 unknowns plus the age standard) were run on one day, and the “B” aliquots were run on the next day. Each sample was analyzed twice during the ICP-MS run, and calibration standards were run three times with each set of six samples bracketed by a set of calibration standards in the run. Blanks (2% HNO<sub>3</sub>) were run between all samples and calibration standards to ensure adequate rinsing of the sample introduction system between measurements. The raw data from the ICP-MS was exported to an Excel® spreadsheet and processed with macro-based calculations to subtract backgrounds, apply linearity corrections, compile isotope-ratio relationships, and establish calibration curves for deducing the <sup>60</sup>Ni concentration in each sample. The algorithm used for dead-time/non-linearity corrections was developed during the course of the Sr/Zr task; it was applied to this task using the measured isotope ratios and literature values for the 60/58, 61/58, and 62/58 isotopic ratios of Ni. Ni-64 was deliberately not included in the calculation due to its small abundance and hard-to-evaluate interferences at m/z 64. The mass bias corrections indicated conformance to the



Russell equation, but we opted to use uncorrected 60/58, 60/61, and 60/62 ratios observed with the calibration standards for calculating the natural nickel component of the  $^{60}\text{Ni}$  signals. The run with the “A” aliquots gave a non-linearity parameter of 54.5 ns, while the run with the “B” aliquots gave 65.5 ns; we do not yet understand what might cause the instrument linearity to vary from day to day, but with these corrections, both the within-run and day-to-day consistency of the measurements was improved.

One unanticipated observation that was noted in the data review was an extremely high Mn count rate in the analyses of the age-reference sample. Apparently, this sample contained a substantial amount of manganese in solution, which accompanied the nickel fraction through the column separation. Rather than re-process this sample with a different internal standard element, we estimated the count rate for our internal standard manganese using the average intensity per unit internal standard found with all the other samples. The manganese signals for all the other samples were quite consistent and individual values of the counts per unit added manganese only varied by about 2% relative. We included a contribution for uncertainty in applying this estimate in the uncertainty we assigned for the age reference sample. This observation calls out a notable drawback to using Mn as internal standard for the nickel measurements despite its superior performance based on other criteria. Consequently, we conclude that manganese was not the best choice for internal standard after all. In future work, we suggest indium as a better choice since we saw no spurious signals at the mass 115 position in any of our measurements.

**Discussion of Age-Dating Round Robin results.** Results from the gamma-counting measurements of  $^{60}\text{Co}$  and ICP-MS measurements of  $^{60}\text{Ni}$  are compiled in Table 1 in the format of the Reporting Template that the CRNC provided for round-robin participants to use. Values for the Ni-60 excess in units of ng/g of solution, Co-60 activity in Bq, and the aliquot mass in g were to be input by the participating laboratory along with uncertainties that each laboratory assigned to its measurements. Values for the mass concentration of Co-60 (ng/g), the age of the sample (years), and the uncertainty in the age were produced by formulas in the report template spreadsheet. We noted in our report to CRNC that the formula in the template for calculating the age was not exactly correct because it used the mass concentration values for the  $^{60}\text{Ni}$  and  $^{60}\text{Co}$  isotopes in the samples. In fact, the age formula that was listed should use atom or molar concentrations. The practical effect of this error is quite small because the nuclidic masses of  $^{60}\text{Ni}$  (59.9307864 amu) and  $^{60}\text{Co}$  (59.9338171 amu) are very nearly the same so the molar ratio and mass ratio of the two nuclides will only differ by about 0.005%, relative. Still, the age calculated in the spreadsheet is not exactly correct.

Overall, the calculated ages between our duplicates of the unknown  $^{60}\text{Co}$  samples agreed extremely well within the uncertainties we assigned. For three of the samples (Age Reference, A12368, and A12381), the variation between duplicates and the magnitude of the estimated uncertainty were elevated due to a high concentration of natural nickel in the samples. To illustrate the challenge posed by this situation, we present in Table 2 the concentrations of natural nickel, the  $^{60}\text{Ni}$  concentration corresponding to this natural nickel background, and the concentration of excess  $^{60}\text{Ni}$  that we reported. For the three

samples called out above, the excess  $^{60}\text{Ni}$  represents less than two percent of the total  $^{60}\text{Ni}$  concentration, and in the A12368 and A12381 samples it is well under 1%. Differentiating the total signal from the underlying natural nickel component corresponds to measuring a very small difference between large numbers, and an uncertainty in the small number of over 20% as a result of this difficulty is not unexpected. It is, in fact, quite remarkable that the ICP-MS measurement system and use of the isotope-ratio corrections based on the  $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{61}\text{Ni}$ , and  $^{62}\text{Ni}$  signals produced values as consistent as it did for these samples. For the samples without these relatively high concentrations of natural nickel, the relative uncertainty was 3% or less.

Argonne's results were reported to the round robin administrators on March 8, 2013. Feedback on the exercise is anticipated after all participants turn in their data; this should be completed by the end of March.

**Table 1.** Age-date results for the Co-60 unknowns and age reference.

<b>Sample ID #</b>	<b>Ni-60 (excess )</b>	<b>Co-60 activity (Bq)</b>	<b>Aliquo t Mass (g)</b>	<b>Co-60 mass concentratio n (ng/g)</b>	<b>Age (y)</b>	<b>Combined uncertain t y (k=1)</b>
Age reference-A	12.31	221663	1.0140 3	5.221	9.21	0.85
Age reference-B	10.99	221124	1.0122 7	5.217	8.62	0.52
<b>Average:</b>	<b>11.65</b>	<b>442786</b>	<b>2.0263 0</b>	<b>5.219</b>	<b>8.92</b>	<b>0.51</b>
A12368-A	2.37	427385	1.0044 7	10.162	1.59	0.90
A12368-B	3.82	426517	1.0010 5	10.176	2.42	1.06
<b>Average:</b>	<b>3.10</b>	<b>853902</b>	<b>2.0055 2</b>	<b>10.169</b>	<b>2.02</b>	<b>0.70</b>
A12381-A	0.24	473126	1.0094 1	11.195	0.16	0.17
A12381-B	0.59	471496	1.0065 5	11.188	0.39	0.18
<b>Average:</b>	<b>0.42</b>	<b>944622</b>	<b>2.0159 6</b>	<b>11.191</b>	<b>0.28</b>	<b>0.12</b>
A12393-A	13.04	455110	1.0047 8	10.818	6.01	0.06
A12393-B	13.07	453042	0.9989 7	10.832	6.02	0.06
<b>Average:</b>	<b>13.05</b>	<b>908152</b>	<b>2.0037 5</b>	<b>10.825</b>	<b>6.02</b>	<b>0.04</b>
A12399-A	5.32	475361	1.0080 6	11.263	2.94	0.15
A12399-B	5.61	474537	1.0068 6	11.257	3.08	0.16
<b>Average:</b>	<b>5.46</b>	<b>949898</b>	<b>2.0149 2</b>	<b>11.260</b>	<b>3.01</b>	<b>0.11</b>
A12403-A	49.44	390531	1.0008 4	9.320	14.00	0.04
A12403-B	48.89	389396	0.9967 1	9.331	13.92	0.04
<b>Average:</b>	<b>49.17</b>	<b>779927</b>	<b>1.9975 5</b>	<b>9.325</b>	<b>13.96</b>	<b>0.03</b>



**Table 2.** Comparison of natural nickel concentrations vs. excess nickel concentrations.

		<b>Concentrations at Measurement, ng/g</b>			
<b>Sample</b>	<b>Aliquot</b>	<b>Excess Ni-60</b>	<b>Natural Ni-60</b>	<b>Total Natural Ni</b>	<b>Ratio of Excess to Total <sup>60</sup>Ni</b>
<b>Age Ref</b>	<b>A</b>	12.43	823	3075	
	<b>B</b>	11.12	744	2778	
	<b>Average:</b>	11.77	784	2927	0.015
<b>A12368</b>	<b>A</b>	2.62	889	3318	
	<b>B</b>	4.07	882	3295	
	<b>Average:</b>	3.35	885	3307	0.0037
<b>A12381</b>	<b>A</b>	0.51	100.6	376	
	<b>B</b>	0.87	100.3	375	
	<b>Average:</b>	0.69	100.4	375	0.0068
<b>A12393</b>	<b>A</b>	13.29	28.2	105	
	<b>B</b>	13.33	26.7	100	
	<b>Average:</b>	13.31	27.4	103	0.327
<b>A12399</b>	<b>A</b>	5.60	65.0	243	
	<b>B</b>	5.89	65.0	243	
	<b>Average:</b>	5.75	65.0	243	0.081
<b>A12403</b>	<b>A</b>	49.83	38.8	145	
	<b>B</b>	49.28	36.5	136	
	<b>Average:</b>	49.56	37.6	141	0.569

# Annex E7

Standard operating procedure for Sr-Zr separation using ion-exchange chromatography.

Université de Laval

# Protocol to separate zirconium from strontium using a cationic exchange resin

(Preliminary version)

## 1. Reagents and Labware

Environmental or analytical grade chemicals, Millipore water (18.2 MΩ/cm), centrifuge tubes for elution, and volumetric flasks to prepare eluent solutions.

## 2. Eluent Solutions Preparation

Strontium is eluted using a 2N HNO<sub>3</sub> solution. Add and appropriate amount of concentrated nitric acid (environmental grade) in a volumetric flask and dilute in Millipore water.

For zirconium elution, prepare a 0.2N oxalic solution. Weigh exact mass of oxalic acid (analytical grade) in a volumetric flask and dissolved it in Millipore water.

Solutions can be storage in polypropylene or Teflon bottles to minimize contaminations.

## 3. AF Omnifit® Column Preparation

Dismantle the column following manufacturer instructions and wash it using soapy water or laboratory detergents. Rinse well.

Weigh approximately 0.5 g of AG50W-X8 resin (100-200 mesh, H<sup>+</sup> form). Slurry the resin in approximately 5 ml of Millipore water and pour the suspension into the column. Apply a vacuum to slowly drain the water off the column and to obtain a more compact resin bed. Avoid column dryness preserving a few millimetres of water above the resin. Assemble the column and compact the resin using both the plunger and the adjusting nut at the upper side of the column (Figure 1).

Connect the column to a peristaltic pump. Never use gas pressure, which could result in an explosion. Set flow rate to 2 mL/min in an inverse flow, i.e.

from the lower to the upper end of the column (Figure 2). Resins bed excessively compacted could block the flow. In such a case, release the pressure playing with the adjusting nut until obtain the desired flow.

Wash the resin using approximately 5 mL of Millipore water. Be sure to eliminate all air bubbles. Reversing flow direction can help to eliminate them.

#### **4. Resin treatment before elution**

Wash the resin using 15 mL of a 6N HCl solution, then 5 mL of Millipore water. Use approximately 5 mL of the 2N HNO<sub>3</sub> solution for conditioning the column.

#### **5. Separation**

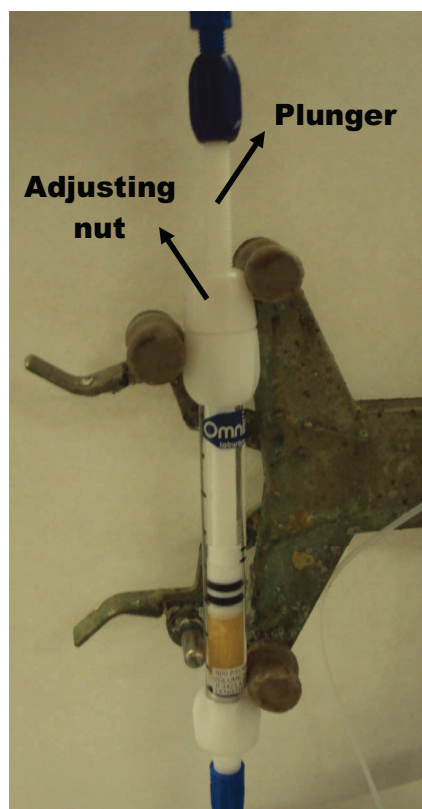
Check whether flow rate is set to 2 mL/min. Recover a blank before loading the sample. Load 250 µL of the sample solution, then 20 mL of 2N HNO<sub>3</sub> solution to collect strontium fraction. Do not discard any fraction. Recover Zr fraction switching eluent for 30 mL of 0.2N oxalic solution. Samples are collected in centrifuge tubes containing graduation marks. Before loading the next sample, treat the resin as described in section 4.

#### **6. Sample Preparation for ICP-MS**

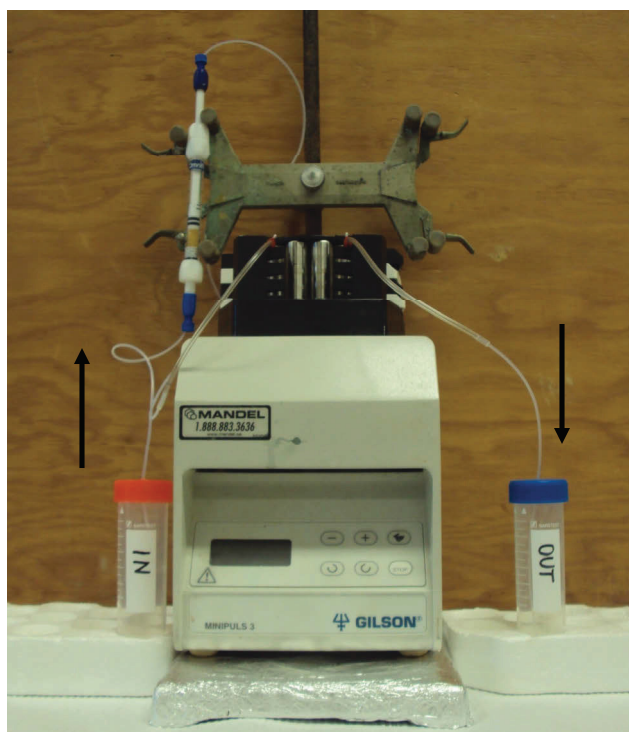
Evaporate to dryness strontium and zirconium fractions using Teflon vials on a hot plate. Heat all fractions at temperatures up to 200 °C. Dissolve fractions using 4% HNO<sub>3</sub>. Further dilutions are needed in order to fit concentrations within the quantification range. Add an internal standard solution of Indium in all fractions prior ICP-MS analysis.

#### **References**

- F. W. E. Strelow, *Analytical Chemistry* **1960**, 32, 1185-1188.  
F. W. E. Strelow, Rethemey.R and C. J. C. Bothma, *Analytical Chemistry* **1965**, 37, 106-111.  
F. W. E. Strelow, *Analytical Chemistry* **1959**, 31, 1974-1977.



**Figure 1: AF Omnifit® Column**



**Figure 2: AF Omnifit® Column Kit combined to a peristaltic pump**  
(Bed resin 0.5 g AG50W-X8, column L × I.D. 100 mm × 6.6 mm)

## **Methodology for separation of nickel in high concentrated cobalt solution by anion exchange resin**

### **Chemicals, Water and Labware**

Use of the highest purity chemicals (e.g. Optima grade from Fisher) and water (Millipore water at 18.2 MΩ/cm). The use of plastic (e.g. Teflon) labware may further minimize occurrences of spurious results.

### **Eluant Preparation**

Determine (or validate) the concentration of the acid (if using Optima grade HCl or similar high grade acid, this step is not necessary) by Cl-electrode. High grade acid is usually accompanied by the certificate of purity which specifies the concentration of HCl. In that case, use the specified concentration.

Prepare 9M HCl by adding the appropriate amount of acid to Millipore water. Use plastic (polypropylene and/or Teflon) labware whenever possible to minimize impurities.

### **Omni-Frit Column Preparation**

Wash the empty glass column and the Teflon screws and frits by allowing them to soak in 5% HNO<sub>3</sub> overnight and then rinsing them with water. Cap the column with screws and frits and mark the level of the upper frit to have an idea of how high to fill the column with the resin. Connect the lower end of the column to the peristaltic pump.

Weigh approximately 10-12 g of Dowex 1-X8 100-200 mesh. Suspend the resin in approximately 15 ml of Millipore water. Pour the suspension into the column and begin slowly drawing the liquid using the peristaltic pump. When the column is filled with resin up to the marked level with a few mm of water above that mark, slowly insert the upper frit and tighten the screw. Leave no space between the resin and the frit. If necessary, add or remove appropriate amount of resin. The column is now ready for low pressure ion chromatography.

Wash the column with water (6 volumes~ 72 ml). Proceed with the wash cycle as following, first wash with two volumes of 9 M HCl (~24 ml), then with 2 volumes of water (~24 ml). Repeat the wash cycle. Column can be stored in water.

Before loading any samples to separate of Ni from Co, condition the column with two volumes of 9 M HCl (~24 ml). After the conditioning, the column is ready for the Ni/Co separation.

After 9M HCl is introduced to the column for the first time, when switching to water, reverse the flow through the column (now the flow is from the lower to the upper end of the column, i.e. against the gravity). Use this flow direction for the separation. *Note:* if you notice bubbles in the column, try reversing the flow a couple of times. Also try to un-tighten the upper frit and shake the column. In most cases this will eliminate bubbles.

### **Sample Preparation:**

Evaporate to dryness a defined volume of the solution obtained from NRC on the hot plate. Use two hot plates, one heated at 200 C and the other at 110 C. On the hotter evaporate to a small volume and then transfer to the cooler plate to dry (to avoid splashing and speckling).

Dissolve the residue in 1 ml of 9M HCl.

### **Separation:**

Before loading a sample to the column, collect 15 ml of the HCl as the separation blank. This will be the blank for the analysis of Ni-fraction. The results of separation blank analysis are also used to prove that the column is devoid of nickel-60 contamination for forensic purposes. The separation blank shall be collected before each separation.

Load the 9 M HCl sample solution onto the column slowly (reduce the peristaltic pump flow to ~0.5 ml/min). The start of the loading is considered as the start of chromatography (0 min). Add another 2-3 ml of 9M HCl to the sample container and swirl. Add this volume to the column as well to ensure quantitative transfer of the sample.

Start elution with 9M HCl using 1.0 ml/min or less. Discard the first 5 ml. Collect the following 15 ml as the nickel fraction. Switch the elution solvent to Millipore water. Discard the first 5 ml. Collect the following 20 ml as the cobalt fraction.

The column can be re-used.

Before loading the next sample, wash the column with ~50 ml water and ~25 ml 9 M HCl.

Whenever the new column is prepared by using the column preparation procedure above, it is strongly recommended to run a ~100 ppb Ni plus ~100 ppb Co mixture to verify the separation and the fraction volumes (the volumes which are stated in this separation procedure were verified with 4 independently prepared columns over the period of 1.5 years).

### **Sample Preparation for ICP-MS**

Evaporate to dryness nickel and cobalt fractions in their respective beakers on the hot plate. Again, use two hot plates, one heated at 200 C and the other at 110 C. On the hotter evaporate to a small volume and then transfer to the cooler plate to dry (to avoid splashing and speckling). Presence of small amounts of hydrochloric acid may interfere with accurate determination of Ni-58. To minimize the concentration of HCl in the ICP-MS sample, add ~10 ml of water to the beaker when the solution is nearly completely evaporated. Repeat two times.

Dissolve the dry residue in 10 ml of 2% HNO<sub>3</sub> and add appropriate volume of internal standard solution. This solution is analyzed by ICP-MS. The dilution factor to be used to multiply the ICP-MS result to obtain the concentrations of metals in the NRC sample solution is 10/(volume of NRC sample that was evaporated to dryness in ml).



**The separation process is based on:**

Moore, G. E. and K. A. Kraus (1952). "Anion Exchange Studies. IV.1,2 Cobalt and Nickel in Hydrochloric Acid Solutions." Journal of the American Chemical Society **74**(3): 843-844.

# Annex E8

Radioactive Source Separations Using Mini-Gas  
Pressurized Extraction Chromatography

Argonne National Laboratory

## Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1  
Effective Date: May 31, 2012

---

### 1 Applicability

This Work Instruction applies to the Gas Pressurized Extraction Chromatography (GPEC) apparatus located in Building 205, room E131, in the National Security Department within the Chemical Sciences and Engineering Division (CSE) of Argonne National Laboratory. An additional GPEC is located in Building 205, X109, and is governed under its own WCD safety document.

#### 1.1 Scope

This method is utilized to determine the purification age of sealed-source materials including but not limited to  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{192}\text{Ir}$ , and  $^{241}\text{Am}$ . The method describes preparation of the source material for analysis and chemical separation of the radioactive parent isotope from its stable decay-daughter isotope using the mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography (GPEC) system. The source material can be present in either solid or liquid form; details for handling both forms are discussed in this document. Isotopic analysis of the sample by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICPMS), Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS) or gamma spectrometry is covered in other standard operating procedures.

#### 1.2 Users

This Work Instruction will be performed by qualified individuals in the National Security Department or other qualified, approved individuals.

### 2 Work Process

#### 2.1 Summary

Source materials are analyzed for parent/daughter isotopic composition (i.e.  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$ ,  $^{137}\text{Cs}/^{137}\text{Ba}$ ,  $^{60}\text{Co}/^{60}\text{Ni}$ , etc.). Source materials in liquid form are converted into an appropriate acid matrix (i.e. 3M  $\text{HNO}_3$ ) for analysis. The separation is performed using a micro-column loaded with a commercially available resin for the selective separation of elements of interest (i.e., Eichrom's Sr resin) in the mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography (GPEC) system. Mass spectrometry (ICP-MS and TIMS) are the most common methods to determine the parent/daughter isotopic ratios.

#### 2.2 Method Interferences

The primary interference for the age dating in this method is the stable daughter isotope, which is typically found in the surrounding environment. No operations should be done with labware made from glass or other materials that contribute to elevated backgrounds of the stable isotope. High purity reagents must be used. See Section 2.6 for a detailed description of cleaning protocols for laboratory utensils. Other interferences include high suspended or dissolved solids, organics that complex to the isotopes, or anything that changes the viscosity of the solution (relative to 3M  $\text{HNO}_3$ ) prior to separation in the GPEC column.

#### 2.3 Safety

The primary hazard for this procedure is the radioactivity of the parent isotope. Follow all standard procedures and safety reviews and work with Health Physics on a per-project basis to determine appropriate PPE and shielding requirements.

## Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1  
Effective Date: May 31, 2012

---

Chemical hazards are present from the reagents. Follow all applicable safety reviews as well as division and Laboratory ESH policies. Concentrated acid solutions shall be used in a chemical fume hood. The system requires only small volumes of acids (i.e., 3M nitric acid and 1% acetic acid) which should be handled by chemical hygiene trained personnel.

### 2.4 Apparatus

All lab ware shall be pre-cleaned according to Cleaning Protocol (Section 2.6).

Analytical balance, five-place	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anti-static holder for plastic bottles</li> <li>• Anti-static “gun” or equivalent</li> </ul>
Bottles for reagents	Teflon or HDPE
Test tubes for GPEC wash solutions	plastic
Vials or bottles for sample collection	Teflon or HDPE (or other non-leachable plastic)
Pipets, pipet tips	
Cleaning supplies	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ziplock bags.</li> <li>• Plastic tub for bath.</li> <li>• Long plastic tongs.</li> <li>• Dust-free area for cleaning and drying, such as a HEPA-filtered laminar flow hood.</li> </ul>

### 2.5 Reagents

Various reagents are used throughout the separation process for the cleaning of labware, or for the separation process. Some commonly used reagents and the preparation of diluted reagents are listed below (additional diluted concentrations may be required for a specific separation).

DI Water	>17.5 MOhm at 25°C.
Nitric acid, Optima grade or equivalent	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentrated</li> <li>• Diluted: 3M nitric acid (19 mL nitric acid and 81 mL DI water) and 2% nitric acid (2 mL nitric acid and 98 mL DI water).</li> </ul>
Hydrochloric acid, Optima grade or equivalent	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentrated</li> <li>• Diluted</li> </ul>
Acetic acid, Optima	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentrated</li> </ul>

---

The current version of this work instruction resides at <https://portal.cse.anl.gov/sites/LMS/>. Print copies may be obsolete. Before taking action based on a print copy of this work instruction, employees must verify that it is current by comparing its revision number to that shown in the on-line version.

## Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1  
Effective Date: May 31, 2012

---

grade or equivalent	<ul style="list-style-type: none"> <li>Diluted: 1% acetic acid (1 mL acetic acid and 99 mL DI water).</li> </ul>
Eichrom resins	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pre-filter resin, 100-150 micrometer particle size</li> <li>Sr resin, 50-100 micrometer particle size</li> <li>TEVA resin</li> <li>Nickel Resin</li> <li>TRU resin</li> <li>UTEVA resin</li> <li>DGA resin</li> <li>Diphonix resin</li> </ul>
Cleaning solutions	<ul style="list-style-type: none"> <li>Citranox liquid acid cleaner and detergent (Fisher #04-322-12A), or equivalent.</li> <li>Nitric Acid, trace-metal grade.</li> </ul>

### 2.6 Cleaning protocol

Due to the fact that stable decay-daughter isotopes are present in the environment and the need to quantify low concentrations of elements of interest for age-dating, it is necessary to scrupulously clean all labware prior to use. Sterile RNase/DNase free polypropylene vials have been verified to be as clean as acid-washed labware (Corning 50/15 mL sterile vials). If mentioned sterile vials are not available, acid washing of all labware must be completed. Labware that contains multiple metallic elements in its matrix, for example glass, is to be avoided. Use PFA/FEP bottles (plastic when Teflon is not available), beakers, pipets, volumetric flasks, chromatography columns, frits, stopcocks, autosampler cups, etc., instead of glass. Prior to using or reusing any item of labware, the following cleaning procedures should be used.

#### Step 1 Preliminary Cleaning

- If the labware has been used previously, the chemist's judgment and knowledge of its history will be required to decide if the item is appropriate for use in trace metal analysis. Typically, it is not possible to suitably clean labware that previously contained high concentrations (parts per thousand to percent levels) of the analytes of interest. Similarly, labware that has held high concentrations of complexing agents or solvents may not be suitable for trace metal work.
- If the used labware is judged suitable or if the labware is new, it should be cleaned thoroughly prior to use. Optima grade (or equivalent) ethanol and/or methanol may be used to remove any trace organics (inside or out). If ethanol and/or methanol is used, the labware should be rinsed subsequently at least 3 times with deionized water.
- New and used labware should be cleaned inside and out with a trace metal detergent, such

## Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1  
Effective Date: May 31, 2012

---

as Citranox, and again rinsed at least 3 times with deionized water. Following rinsing, the labware should be turned upside down on dust-free towels to dry so that introduction of atmospheric dust is avoided. If possible, the cleaning and drying procedures should be carried out in a laminar flow clean bench. Alternatively, the rinsed labware may be taken directly to the acid cleaning steps below without drying.

### Step 2 Acid Cleaning for Bottles

- For heat-tolerant bottles (PTFE Teflon) with tight-fitting lids or caps, the following procedure may be used after the bottles and lids have undergone preliminary cleaning.
- Add enough of highest purity (Optima or equivalent)  $\text{HNO}_3$  to cover the bottom of the bottle. Tightly cap with clean lid. Place capped bottle on a clean hot plate and warm on low setting for at least one hour. The purpose is to allow a gentle reflux of acid to bathe the interior surfaces of the bottles and lids. The hot plate should be adjusted to accomplish this reflux without excessively heating the bottles and causing them to melt or deform. When the bottles are sufficiently cool, the acid can be discarded.
- The bottles can then be rinsed with deionized water and either used immediately or stored inside a sealed ziplock bag until needed.

### Step 3 Acid Cleaning for Non-Sealable Plastic Apparatus

- After preliminary cleaning, beakers, pipet tips, and chromatography columns that cannot be sealed like the plastic bottles should be acid-cleaned by soaking overnight (or at least four hours) at room temperature in a plastic bath with a plastic lid.
- The plastic labware should either be submerged in or filled to the top with 3 M nitric acid (Trace Metal grade or better). If the labware is not compatible with 3 M nitric acid, its use in the analysis should be re-evaluated. If it is still deemed appropriate, it should be cleaned with a compatible acid and rinsed thoroughly with deionized water.
- If possible, the rinsing and drying procedures should be carried out in a laminar flow clean bench with the labware turned upside down on dust-free towels to dry so that introduction of atmospheric dust is avoided. After drying, all apparatus should be stored in clean plastic bags until use.

## 2.7 Sample Preservation and Handling

- Sealed source materials are radioactive and appropriate precautions must be taken in accordance with Health Physics guidance based on the activity of the material.
- Solid samples may require an inert atmosphere for storage and handling until dissolved.
- Liquid samples should be stored in tightly-capped Teflon or HPDE bottles. To avoid transpiration, the bottles should be stored inside a gas-impermeable secondary container or seal, such as Al foil wrap, parafilm seal, plastic pouch, or a glass container.

## Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1  
Effective Date: May 31, 2012

---

### 2.8 Source Material Preparation

- Radioactive source material may be provided in either liquid or solid form. This Work Instruction is currently limited to liquid forms. Guidance for preparation of solid forms will be provided after method development and testing.
- Guidance is provided below regarding appropriate quantities of the sample to be processed using this Work Instruction as well as the detailed procedure to be followed. This guidance corresponds to quantities known to separate well with the GPEC column size and conditions tested to date, and to concentrations typically analyzed by TIMS and ICP-MS. If other column sizes, separation conditions, or other procedural modifications are shown to produce comparable or better results, they may be used and the deviations from this procedure should be recorded by the analyst. A validation of the modified method should be completed following Section 2.12, Method Performance.
- Gamma spectrometry may be used at all stages of the procedure as a quantitative or qualitative measurement. Use of gamma analysis upon receipt of the sample, separation of aliquots or segregation of a particle for analysis, and upon separation of the parent from the daughter isotope in the columns will allow tracking of the radioactive parent through the analysis. This analysis will be noted in the procedure below simply as *gamma analysis* at the points where it is most recommended. Gamma measurements can be done at any stage in this procedure as an aid, but not as a replacement for TIMS and/or ICP-MS measurements.

#### 2.8.1 Preparation of a solid source material

General comments on solid sources (example  $^{137}\text{Cs}$ ):

- $^{137}\text{Cs}$  Cesium sources have been produced using many different cesium compounds including Cs chloride, Cs pollucite, Cs nitrate, Cs oxide, Cs sulfate, and Cs zirconium phosphate, and as unspecified compounds incorporated in polymeric resins and glass. Different reagents and processes are best suited to dissolve these compounds.
- Some cesium compounds are extremely deliquescent (e.g. CsCl) while others are stable in a moist atmosphere (Cs glasses). Deliquescent compounds will require an inert atmosphere and special handling procedures prior to analysis.
- Aged radioactive sources with significant daughter product in-growth may be unstable or metastable with respect to their physical properties. Such materials will require special handling procedures.
- Appropriate procedures for handling, characterizing, and dissolving solid samples will be provided at a later time. These procedures have not been adequately developed and tested at this time.

#### 2.8.2 Preparation of a liquid radioactive source material for quantitative or isotope dilution analysis.

## Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1  
Effective Date: May 31, 2012

---

### Step 1 Determine appropriate sample size:

- If the activity of the sample solution is not known, it can be estimated non-destructively by beta/gamma analysis of the solution without any sample preparation.
- Determine an aliquot size that will provide sufficient quantity of analyte for mass spectrometry analysis but a small enough quantity to enable good separation on the column ( $\leq 10\text{-}20\%$  of the maximum resin capacity) while minimizing dose limits. If conducting both TIMS and ICP-MS analyses, an appropriate aliquot size will be determined for both. Appropriate amounts to be separated on the GPEC are determined by multiple test separations of the cold isotope to evaluate clean separations of the parent from the daughter isotope (for a test separation of  $^{90}\text{Sr}$ , a spectroscopic standard of natural cold isotopic strontium would be appropriate). See section 2.12 Method Performance for further details on validating the aliquot size on the GPEC. (As an example of a Cs/Ba separation, assume that a 250  $\mu\text{L}$  sample loop and 7-inch Sr-resin column are used for the separation, that a total of 0.5 mL of sample will be required to flush and load the sample loop, and that the final dilution produces a 5-mL sample for ICPMS). Apply the following guides listed below for appropriate sample quantity. If different sample loops, columns, or final dilution are used, these values will need to be scaled or modified appropriately.
- Radioactive source quantity for Quantitative Analysis: Use an aliquot containing the appropriate amount of the source material for quantitative analysis. This analysis requires quantitative recovery and an effective separation of the isotopes. Appendix A provides the range of quantities and concentrations for the Cs and Ba quantitation by ICP-MS over which the GPEC system has been validated. The validated Cs/Ba separation scheme provides quantitative recovery and effective separation of the Cs and Ba isotopes. If different separation schemes, sample loops, columns, or final dilution are used, these values will need to be evaluated and scaled appropriately, and a revised validation may be required. If other stable source isotopes are present that can affect the loading capacity of the resin, it is preferable to limit the total loading species' content of the sample to  $\leq 10\text{-}20\%$  of maximum resin capacity (provided by commercial resin supplier) so that adequate separation is achieved. Radioactive source quantity for Isotope Dilution: Use an aliquot containing an appropriate amount of the source material for isotope dilution analysis. The requirements for this technique are a clean elemental separation; quantitative recovery of the total amount of isotopes separated through the column is not required. A known amount of enriched isotope is selected and spiked into pre-cleaned vials; a 10 mL Teflon beaker is typically used as the spiking vessel for this procedure. The isotopic spike is equilibrated several times with additions of 3 M  $\text{HNO}_3$  and taken to dryness on a hotplate. An appropriate amount of the radioactive sealed source aliquot (a rule of thumb is that anywhere between a 1:1 to 10:1 ratio of source:spike is appropriate for all isotope dilution analyses) is spiked and mixed into the same beaker containing the equilibrated spike. The mixture of the isotopic spike and source material are equilibrated by adding 3M  $\text{HNO}_3$  and drying on a hotplate several times. The equilibrated mixture is next



## Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1  
Effective Date: May 31, 2012

---

brought up in a suitable acid (based upon the separation scheme) and separated on the GPEC column. Each separated fraction is collected into a cleaned Teflon beaker and equilibrated again by adding an additional 3M HNO<sub>3</sub> aliquot and drying on the hotplate. The dried separated fraction is then brought up in a suitable volume of nitric acid and diluted to 2% for mass spectrometry analysis. If both TIMS and ICP-MS are chosen for analysis, TIMS samples must be aliquoted in a high concentration to dry a larger (100 ng or more) amount of sample relative to ICP-MS; the sample remaining can be diluted to an appropriate concentration for ICP-MS.

Step 2 Prepare a liquid sample for quantitative analysis as follows:

1. If the sample contains an appropriate amount of parent and the daughter isotope (as described in 2.8.2) and the sample is an appropriate solution composition for the separation (i.e., 3M HNO<sub>3</sub> for Cs/Ba separation), no further preparation is needed. Proceed to Section 2.9, Separation of Cs and Ba.
2. If the sample is the appropriate solution composition for the separation scheme (i.e., a nitric acid solution) but not the correct concentration (i.e., 3M HNO<sub>3</sub>):
  - Weigh a pre-cleaned, empty HDPE or Teflon container. Use of a 5-place analytical balance is preferred, but a 4-place balance may suffice.
  - Transfer the desired aliquot to the weighed container using a pre-cleaned plastic pipet. .
  - Reweigh the container to determine the aliquot weight.
  - Gently take the aliquot to dryness under a heat lamp or on a hot plate. This process may expose the sample to contamination if the sample is left open, so a laminar flow clean hood should be used.
  - Dissolve the residue in 1 mL of the desired solution composition (i.e., 3M HNO<sub>3</sub> of Optima grade or better).
  - Weigh the container plus 1 mL solution; determine the solution weight.
3. If the sample matrix is water, hydrochloric acid, hydrofluoric acid, or acetic acid:
  - Weigh a pre-cleaned, empty HDPE or Teflon container. Use of a 5-place analytical balance is preferred, but a 4-place balance may suffice.
  - Transfer the desired aliquot to the weighed container using a pre-cleaned plastic pipet.
  - Reweigh the container to determine the aliquot weight.
  - Gently take the aliquot to dryness under a heat lamp or on a hot plate. This process may expose the sample to contamination if the sample is left open, so a laminar flow clean hood should be used.
  - Dissolve the residue in 2 mL conc. HNO<sub>3</sub> (Optima grade or equivalent) to

## Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1  
Effective Date: May 31, 2012

---

the container and gently take to dryness. Repeat bringing to dryness and dissolving in conc.  $\text{HNO}_3$  twice more.

- Gently take the aliquot to dryness under a heat lamp or on a hot plate. This process may expose the sample to contamination if the sample is left open, so a laminar flow clean hood should be used.
- Dissolve the residue in 1 mL of 3M  $\text{HNO}_3$  (Optima grade or equivalent).
- Weigh the container plus 1 mL solution; determine the solution weight.

Step 3 If the sample is in a different solvent, a different matrix exchange approach may be required or a different parent/daughter isotope separation technique may be required. An evaluation of the different parent/daughter separation can be validated using Section 2.12.

Step 4 Prepare a process blank solution using exactly the same procedure as used for the sample. The blank should be processed side-by-side with the sample.

### 2.9 Separation of prepared source material with extraction chromatographic resins.

This procedure outlines the steps to be followed for separation using Eichrom Sr-resin. The appropriate isotope pairs originating from sealed sources that can be used with Sr-resin are  $^{137}\text{Cs}/^{137}\text{Ba}$  and  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$ . Under the separation conditions described above, the parent or the daughter depending on the charge of the ion will adsorb to the column resin while the other elutes. Other extraction chromatographic resins can be loaded onto the column to separate other analytes of interest, such as  $^{60}\text{Co}/^{60}\text{Ni}$ , and typically use the same procedure outlined below. A validation of the method developed for the mentioned isotopes should be conducted following the procedure in Section 2.12, Method Performance. The details of the procedure for preparing the column are provided in Appendix B and for operating the column are provided in Appendix C.

Step 1 Pre-clean supplies (collection tubes, storage bottles, lids, and any other materials) that will contact the samples or reagents. Cover sample tubes, rinse solutions and collection tubes (parafilm works well) to eliminate introduction of dust or other contaminants.

Step 2 Pre-clean column prior to first usage with appropriate acid (i.e., for Sr resin, several loops of 3M  $\text{HNO}_3$  and at least 10 loops of 1% acetic acid)

Step 3 Pre-condition GPEC column

- Follow instructions in Appendix B for preliminary checks and conditioning of the GPEC system.
- Rinse column with one loop of appropriate acid (i.e., 3M  $\text{HNO}_3$  for Cs/Ba separation with the Sr resin). Adjust flow rate to 1mL/min or other flow rate appropriate for the resin and separation scheme.

Step 4 Collect the first analyte fraction

## Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1  
Effective Date: May 31, 2012

---

- Label and pre-weigh the first fraction tube and cap (either with the parent or the daughter isotope, dependent on which elutes first). Use 5-place balance for weight.
- Use a blank solution for the first separation.
- Place collection tube at output from column, then place tubing in collection tube.
- Place sample at uptake tube.
- Load one loop of sample onto column following the instructions in Appendix C for operating the GPEC system.
- Collect solution in collection tube. Total solution residence time in the system tubing should allow for an efficient separation (i.e., approximately 4.5 minutes for the Cs/Ba separation using Sr resin loaded in a 7" column). The exact amount of time may need to be adjusted for the column dimensions used, the separation scheme, or the extraction chromatographic resin.
- Rinse column with an additional loop of appropriate solution if required per separation scheme (i.e., 3 M HNO<sub>3</sub> for the Cs separation using the Sr resin) following the instructions in Appendix C and collect in same tube. Continue collecting sample for approximately 45 seconds after the sample begins to sputter from the exit tube.
- Remove tube, cap it closed, and weigh on 5-place balance. (For the Cs/Ba separation using the 7" Sr resin column, the sample weight of the first fraction should correspond to two times the weight of one sample loop volume of 3M HNO<sub>3</sub>. For a 250 µL sample loop, this should be approximately 0.55 g or 2 x 0.275 g).
- Submit sample for ICP-MS analysis.

### Step 5 Collect the second analyte fraction

- Pre-weigh and label fraction tube and cap (either with parent or daughter isotope, dependent on which isotope is extracted). Use 5-place balance for weight.
- Place collection tube at output of column.
- Strip the column per separation scheme using appropriate reagent solution (Following the Cs/Ba separation scheme, recover or strip the Ba fraction by loading 4 loops of 1% acetic acid (OPTIMA) following the GPEC operating instructions in Appendix C. Use fresh acetic acid (less than 6 months old). Total residence time in the column should be about 4 minutes for 1% acetic acid, including the 45 seconds after the solution begins to sputter from the exit tube).
- Remove tube, cap it closed, and weigh on 5-place balance.
- Submit the samples for analysis.

### Step 6 Recondition the Column

- Recondition column with one or two loops of appropriate reagent solution (i.e., 3M HNO<sub>3</sub>) following the instructions in Appendix C.
- Collect solution for analysis if analyte of interest is suspected of eluting after the main peak. If not, discard the solution.

## Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1  
Effective Date: May 31, 2012

---

Step 7 After completing the separation work, follow steps in Appendix C for cleaning and storing the system.

### 2.10 Preparation of Samples for ICPMS Analysis

- A. Quantitative analysis by ICP-MS: After samples have been separated and each fraction weighed and recorded, add internal standard (i.e. Pr-141) to each fraction such that the concentration of internal standard in the final diluted sample fraction (5 g) is 50 ng/g. Weigh sample fraction after addition of internal standard. Continue to step C.
- B. Isotope Dilution analysis by ICP-MS: After samples have been aliquoted for TIMS analysis, the remaining amount of the separated enriched isotope/radioactive isotope mixture will be diluted up to approximately 50 ppb or lower for ICP-MS analysis. Since all separated fractions are equilibrated with 3 M HNO<sub>3</sub> and taken to dryness, there will be visible organic residue, yellowish-brown in color that is likely the diluent eluting from the resin. Nitric acid alone will not dissolve the organic residue, which may trap part of the separated analyte of interest. Therefore, a drop of optima grade methanol will disperse and wet the bottom of the Teflon beaker prior to re-dissolving and diluting in nitric acid for ICP-MS analysis. Continue to Step D.
- C. Dilute to 5 g with DIW for the Cs fraction and 2% HNO<sub>3</sub> for the Ba fraction, cap the sample container, and record the final weight. Calculate the total weight of the sample fraction.
- D. Analyze both separated fractions by ICP-MS.
- E. If samples will not be analyzed immediately, they should be secured in an air-impermeable container to prevent transpiration through the wall of the sample tube. A closed glass container, foil pouch, or foil-wrapped plastic container works well for this purpose.

### 2.11 Quality Control

- All samples should be processed and analyzed in triplicate (or higher number of replicates) unless there is insufficient quantity to do so.
- Run at least one procedural blank for each five sample runs. Minimization of the background contaminants is critical. The procedural (method) blanks will give a measure of the background contaminant's contribution from the reagents, lab ware, and environment. Use of Teflon, plastic and other low-metal materials is essential. High purity reagents (Ultrex, Optima, etc.) are also required.
- A minimum of 3 procedural blanks (total) should be prepared even if there are fewer than 15 samples analyzed.

### 2.12 Method Performance

---

The current version of this work instruction resides at <https://portal.cse.anl.gov/sites/LMS/>. Print copies may be obsolete. Before taking action based on a print copy of this work instruction, employees must verify that it is current by comparing its revision number to that shown in the on-line version.

## Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1  
Effective Date: May 31, 2012

A reference solution should be processed and analyzed along with the samples. At this time, there is no certified reference material with attributes matching those of sealed sources available for use. However, NIST-traceable natural isotopic reference solutions may be used to establish the GPEC separation efficiency and the required frequency for blanks. These standards will enable determination of separation efficiency of the parent isotope from the daughter isotope by the GPEC procedure and overall recovery of analyte through the entire process.

2.12.1 Calculate the separation efficiency of the GPEC column. Other methods may be used if appropriate.

Step 1 Prepare a reference solution containing known quantities of a natural isotopic surrogate of the parent and daughter isotope from NIST-traceable standard solutions, such that the solution contains approximately 50-100 ng/g of each in 3 M HNO<sub>3</sub> or other appropriate solution, respectively

Step 2 Separate the parent from the daughter in the reference solution as in Section 2.9 above.

Step 3 Prepare the samples for ICPMS analysis as in Section 2.10 above. Analyze by ICPMS.

Step 4 Calculate the separation efficiency for the parent (ex.,Cs) as:

$$SEFactor_{Cs,Cs\ Fraction} = \frac{Cs133ng\ in\ Cs\ Fraction}{Cs133ng\ in\ Unseparated\ Solution} \quad \text{Equation 1}$$

Step 5 Calculate the amount of the parent (Cs) that rinsed into the daughter (ex,Ba) fraction as:

$$CsSepErrorFactor_{Cs,Ba\ Fraction} = \frac{Cs133ng\ in\ Ba\ Fraction}{Cs133ng\ in\ Unseparated\ Solution} \quad \text{Equation 2}$$

Step 6 Calculate the separation efficiency for the daughter isotope (Ba)as:

$$SEFactor_{Ba,Ba\ Fraction} = \frac{Ba138ng\ in\ Ba\ Fraction}{Ba138ng\ in\ Unseparated\ Solution} \quad \text{Equation 3}$$

Step 7 Calculate the amount of daughter (Ba) that rinsed into the parent (Cs) fraction as:

$$BaSepErrorFactor_{Ba,Cs\ Fraction} = \frac{Ba138ng\ in\ Cs\ Fraction + Ba138ng\ in\ Trailing\ Fraction}{Ba138ng\ in\ Unseparated\ Solution}$$

Equation 4

## **Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography**

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1  
Effective Date: May 31, 2012

---

### 2.13 References

Argonne National Laboratory Environment, Safety, and Health Manual, Chapters 4, 5, and 12.

## **3 Records Created by Work Instruction**

The following records are created by this Work Instruction:

- Laboratory notebook(s)
- ICPMS analysis files (electronic files; may also include hard copy printouts)
- TIMS analysis files (hard copy files; transcribed to excel files manually)
- If gamma analysis is performed: gamma analysis electronic files
- Analysis report

These records will be maintained by the program manager for the duration of the program or for the period specified by the work sponsor.

## **4 Summary of Changes in this Version**

Title and content changed to reflect broader use of Work Instruction.

## Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1  
Effective Date: May 31, 2012

### Appendix A. Guidance for Sample Quantity using Quantitative Analysis Method

**Table 1. Sample Quantities for Cs/Ba separation with 250 µL Sample Loop and 7-inch Column.<sup>1,2</sup>**

Sample volume (mass)	3M HNO <sub>3</sub> solutions as introduced to GPEC system 0.5 mL (=0.55 g) minimum	250 µL Solution on GPEC column 250 µL (275 mg)
Minimum Concentration <sup>3</sup>		
<sup>137</sup> Cs or <sup>137</sup> Ba	2 ng/g	2 ng/g
Cs <sub>T</sub> or Ba <sub>T</sub>	NA <sup>4</sup>	NA <sup>4</sup>
Minimum quantity <sup>3</sup>		
<sup>137</sup> Cs or <sup>137</sup> Ba	1.1 ng	0.55 ng
Cs <sub>T</sub> or Ba <sub>T</sub>	NA <sup>4</sup>	NA <sup>4</sup>
Maximum concentration		
<sup>137</sup> Cs or <sup>137</sup> Ba	<500 ng/g	<500 ng/g
Cs <sub>T</sub> or Ba <sub>T</sub>	500 ng/g	500 ng/g
Maximum quantity		
<sup>137</sup> Cs or <sup>137</sup> Ba	<275 ng	<137.5 ng
Cs <sub>T</sub> or Ba <sub>T</sub>	275 ng	137.5 ng

<sup>1</sup>This assumes that samples are in a 3M HNO<sub>3</sub> matrix. If samples are in a different aqueous matrix, they need to undergo matrix exchange to a 3M HNO<sub>3</sub> matrix. This typically involves repeated evaporation to near dryness and dissolution in HNO<sub>3</sub> (refer to procedure in Section 2.8.2, Step 2, #3). Sample volumes and Cs, Ba concentrations may change significantly since evaporative concentration and subsequent dilution in 3M HNO<sub>3</sub> may be used to adjust the final Cs, Ba concentrations to the ranges specified in the Table.

<sup>2</sup>Values listed represent those demonstrated for the separation conditions for <sup>137</sup>Cs/<sup>137</sup>Ba listed in this Work Instruction. A change in any of the operating conditions (parent/daughter isotope, flow rate, column length, acid concentration, etc.) may result in a different table of values. In case of a change, Section 2.12 Method Performance must be conducted prior to separation of the radioactive sealed source sample.

<sup>3</sup>Minimum values depend (in part) on the final dilution used for the ICP-MS sample. These values assume that a 5.0 g sample will be generated for ICPMS and that the lower limit for ICP-MS quantitation is 0.10 ng/g.

<sup>4</sup>Not applicable. Typically, <sup>137</sup>Cs sources also contain <sup>133</sup>Cs and <sup>135</sup>Cs, but the relative amounts of each isotope can vary widely. Barium may be 100% Ba-137 if the only source of Barium is from decay of <sup>137</sup>Cs. This statement is also true for other parent/stable decay daughter pairs found in radioactive sealed sources i.e. <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Zr, <sup>60</sup>Co/<sup>60</sup>Ni, etc.



## Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1  
Effective Date: May 31, 2012

---

### Appendix B. GPEC System Preliminary Checks

The GPEC system incorporates various valves and tubing to reduce the liquid generated for disposal and cross-contamination of elements between samples. A flow schematic of the system is shown in Figures 1 through 3. It is assembled using 1/16" O.D. Teflon tubing with inside diameters varying between 0.01 to 0.03 inches (details of the assembly are found in the GPEC Manual provided by Dan Cummings/INL). The internal volume of the system is less than 0.20 mL without the sample loop. The typical size of the sample loop is 0.25 mL; hence the entire volume is less than 0.5mL. Nitrogen is the pressurizing gas, but other inert gases work as well. Gas pressure is controlled by dropping the pressure with two regulators and controlling flow with a micro-metering valve; pressures do not exceed 100 psig.

#### 1. Initial Operation/ System Checkout

- 1.1. System Familiarity: The flow diagrams (Fig. 1 and 2) and system photo (Fig. 3) should be referenced during this phase.
- 1.2. Leak Check – Liquid
  - 1.2.1. Using water as the fluid, circulate liquid through the system and look for leaks. Correct all leaks before proceeding.
- 1.3. Leak Check – Gas
  - 1.3.1. Assure that the tubing is connected per the sketch attached to this diagram.
  - 1.3.2. Gas flow through path selector valve is correct.
  - 1.3.3. Simulated performance of separation using water.
  - 1.3.4. Set the gas regulator GR2 to 20 psig.
  - 1.3.5. Adjust the gas flow rate using GMV1 to approximately 10mL.
  - 1.3.6. Position GSV1 to off
  - 1.3.7. Position IV1 to load
  - 1.3.8. Position DV1 to Normal position.
  - 1.3.9. Start the pump and fill the 250 uL loop. A liquid flow rate of about 1mL/min is adequate.
  - 1.3.10. Stop the pump.
  - 1.3.11. Place a collection tube at the discharge of DV1.
  - 1.3.12. Position GSV1 to on
  - 1.3.13. Position IV1 to inject.
  - 1.3.14. Observe the flow. Liquid should be moving from the loop and through the column into the fraction collection tube. If flow path is not correct terminate the activity and correct.
  - 1.3.15. Collect the water at the fraction collection tube until all the water is collected.
  - 1.3.16. Position GSV1 to off
  - 1.3.17. Position IV1 to load.
- 1.4. Volume of loop characterization and system flow characterization.

---

The current version of this work instruction resides at <https://portal.cse.anl.gov/sites/LMS/>. Print copies may be obsolete. Before taking action based on a print copy of this work instruction, employees must verify that it is current by comparing its revision number to that shown in the on-line version.



## Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1  
Effective Date: May 31, 2012

---

- 1.4.1. Verify that the 250 uL loop is installed.
- 1.4.2. Fill the loop with water using the pump.
- 1.4.3. Inject the water through the system using the bypass on DV1 (do not go through column) and collect the water in pre-weighed plastic cups. Determine the weight of the water collected. Repeat the process five times and determine the standard deviation of the process. If precision is poor ( $> 1\%$  rsd) make adjustments to the gas pressure and flow rate and repeat the process.
- 1.4.4. Inject water 5 times through the column (DV1 set to COL) to determine the precision and quantification of the fluid collected. A liquid flow rate of approximately 1 mL per minute is recommended. Note the pressure and flow values.

## Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1  
Effective Date: May 31, 2012

---

### Appendix C. General Operation of GPEC System

The separation performed by the GPEC system is a cyclic operation and is simply repeated for each solution or sample. Basically, the sequence is “load”, “rinse”, “strip”, “re-condition”. During the “load” operation, a peristaltic pump fills a fixed length of tubing, which has been looped into a circular shape with a sample solution. The sample solution is then forced through the column of resin with nitrogen gas, thus trapping or loading the resin with elements that are retained by the resin. Other components remain with the liquid and are collected at the discharge of the resin column. The loop is then re-filled with clean acid, which is forced through the column to rinse any unbound constituents that did not completely elute during the load operation. The rinse fluid is collected in the same bottle as the load fraction. The liquid collected from loading the sample and rinsing is the liquid that is analyzed as the first fraction. The column is then stripped by filling a loop with a more dilute or different acid and forcing it through the column. The bound (retained) elements are stripped from the column and collected for analysis or discarded. After stripping the column, it is re-conditioned by filling a loop with the acid matrix of the sample and forcing this liquid through the column and collecting the liquid for disposal.

A small length (~7”) of 1/16” O.D. by 0.03 inches I.D. is filled with resin material and contained by a filter at both ends of the tubing. Internal volumes of the tubing range from approximately 20 uL to 100 uL. Elements are separated by the column by filling a fixed length of tubing with liquid and injecting it through the column by flowing gas (~ 1mL/min).

The generic steps for loading a solution of one sample loop volume and subsequent loading or rinsing of the resin in the column are described.

- 1 Loading sample loop
  - 1.1 Position GSV1 to OFF
  - 1.2 Position IV1 to LD
  - 1.3 Position DV1 to COL\
  - 1.4 Place tared collection tube at discharge of DV1
    - 1.4.1 Place uptake tube (connected to IV1) into the liquid to fill sample loop. Observe liquid front filling loop; sample loop is filled once the liquid front exits to tubing going to peristaltic pump and drain bottle. Removal of the uptake tube once the loop is loaded differs for rinse solutions and a sample solution.
  - 1.5 Once loop is filled with rinse solution, remove uptake tubing from liquid and place into empty tube.

## Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1  
Effective Date: May 31, 2012

---

- 1.6 Once loop is filled with sample solution, remove the uptake tubing from liquid and place momentarily into a dip solution tube of 3M HNO<sub>3</sub>, then move uptake tubing into a rinse solution tube of 3M HNO<sub>3</sub>, and finally into an empty tube.
- 2 Loading or rinsing of resin column
  - 2.1 Position GSV1 to ON
  - 2.2 Position IV1 to INJ (inject) and start timer to monitor flow rate through the system. Observe flow of liquid from loop through column into collection tube positioned at discharge. Collect solution in collection tube for an additional 30 sec after the solution front exits the column (stop timer). A fine spray will be observed when the last of the solution has passed through the column.
  - 2.3 When the last of the solution has been collected, Position GSV1 to OFF
  - 2.4 Position IV1 to LD
- 3 Repeat steps 1 and 2 for loading/rinsing with other solutions. Change the liquid (sample, rinse, etc) at the uptake position as needed for the separation.
- 4 After completion of the separation work, clean the system for storage.
  - 4.1 Fill/store resin column with 3M HNO<sub>3</sub>
    - 4.1.1 Place tube of 3M HNO<sub>3</sub> at uptake
    - 4.1.2 Position DV1 to COL
    - 4.1.3 Position IV1 to INJ
    - 4.1.4 Observe liquid front moving through system.
    - 4.1.5 Position DV1 to BY before the last of the acid exits the column or air front enters the column.
  - 4.2 Flush the rest of the system (excluding column) with Nanopure water, especially the peristaltic pump tubing.
    - 4.2.1 Place tube of Nanopure water at uptake
    - 4.2.2 Position GSV1 to OFF position
    - 4.2.3 Position IV1 to LD
    - 4.2.4 Allow to rinse sample loop and peristaltic pump tubing for several minutes.
    - 4.2.5 Position GSV1 to ON position
    - 4.2.6 Position IV1 to INJ
    - 4.2.7 Position DV1 to BY
    - 4.2.8 Allow rinsing of rest of the system for several minutes.
  - 4.3 Stop the pump and remove the tubing from the pump.

---

The current version of this work instruction resides at <https://portal.cse.anl.gov/sites/LMS/>. Print copies may be obsolete. Before taking action based on a print copy of this work instruction, employees must verify that it is current by comparing its revision number to that shown in the on-line version.

## Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1  
Effective Date: May 31, 2012

### 4.4 Shut off the gas.

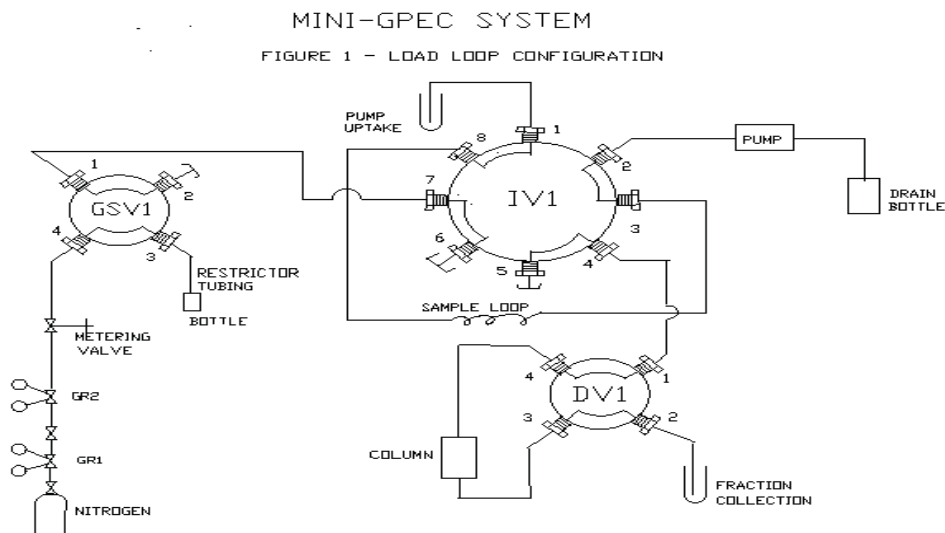


Figure 1. Load loop configuration of mini-GPEC system showing flow of gas and solution through valve ports. Gas regulators (GR#), Valves (gas valve, GSV1; injector valve, IV1 and diverter valve, DV1) and valve ports (#1-8 or #1-4) are labeled.

## Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1  
Effective Date: May 31, 2012

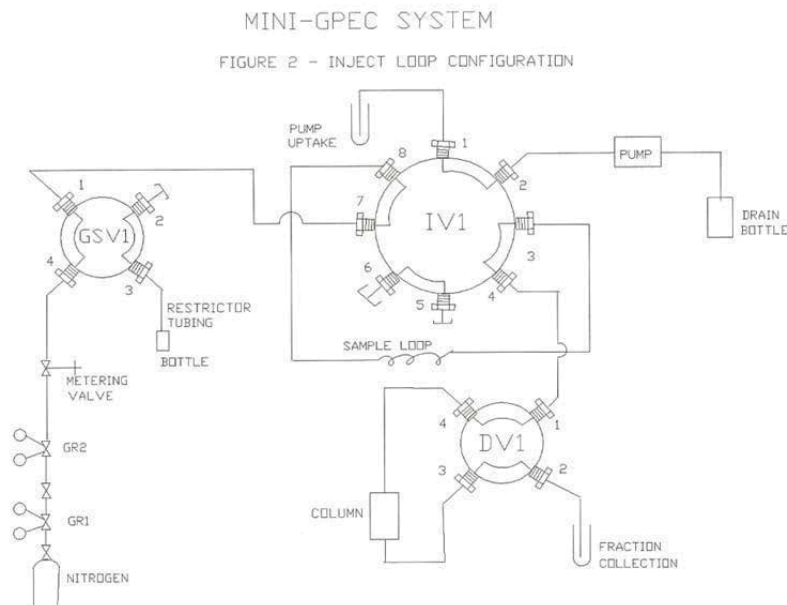


Figure 2: Injection loop configuration of mini-GPEC system showing flow of gas and solution through valve ports. Gas regulators (GR#), Valves (gas valve, GSV1; injector valve, IV1 and diverter valve, DV1) and valve ports (#1-8 or #1-4) are labeled.

## Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1  
Effective Date: May 31, 2012

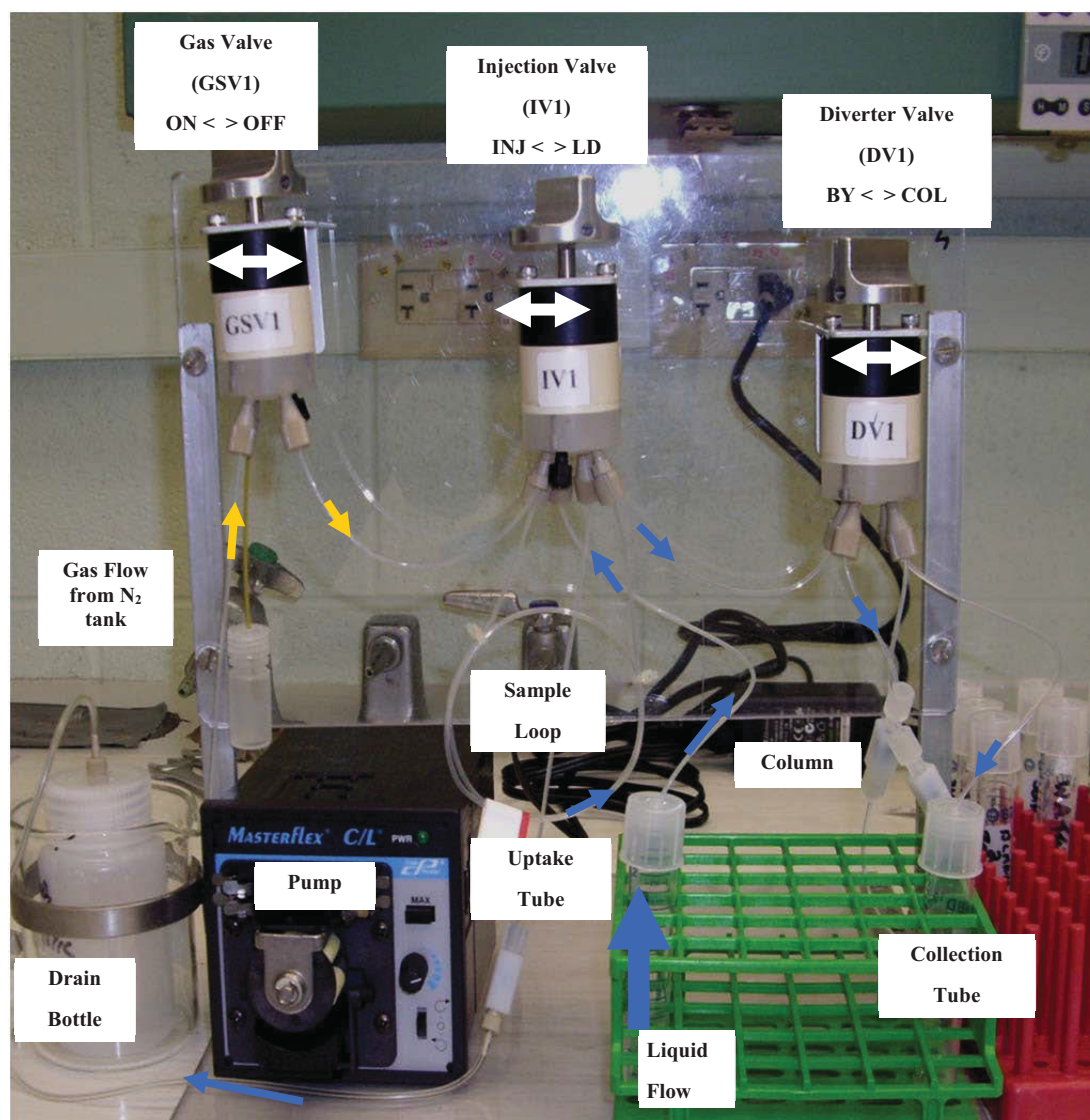


Figure 3: Mini-Gas Pressurized Extraction System (GPEC) labeled to show valve positions, gas flow from nitrogen tank, liquid flow through the system, and identification of items in system. Valves and valve positions: Gas Valve (GSV1) has ON or OFF; Injector Valve (IV1) has INJ (inject) or LD (load); Diverter Valve (DV1) has BY (bypass) or COL (column)

## Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1  
Effective Date: May 31, 2012

---

### Appendix D. Calculation of Purification Age.

Sealed radioactive sources have been produced for approximately 60 years by chemical separation of the parent from the daughter from spent nuclear-reactor fuel. The time since separation and purification of the parent from other spent fuel constituents (presumed to include the daughter) is referred to as its purification age and is determined from the ratio of the decay daughter to its parent,. This Appendix provides equations and guidance for calculating the purification age.

The general relationship between purification age and the Parent/Daughter ratio is given in Equation D1.

$$t_p = \frac{1}{\lambda} \times \ln \left[ 1 + \frac{P}{D} \right] \quad \text{Equation D1}$$

$$\lambda = \ln(2)/t_{1/2,P} \quad \text{Equation D2}$$

where  $t_p$  is the purification age,  $\lambda$  is the decay constant,  $D$  and  $P$  are the quantities (atoms or grams) of the respective nuclides of the Daughter and the Parent at measurement time, and  $t_{1/2,P}$  = half life of the parent nuclide.

Equation D1 can be applied directly to the quantities of the parent and daughter isotope determined in this procedure if there are no sources of either the parent or daughter other than the parent isotope in the sealed source material. There are, however, many potential sources of contamination of these nuclides that could invalidate this relationship. For example, a parent nuclide,  $^{137}\text{Cs}$  contamination from materials in the hot cell is typically a concern; process blanks must be included in hot cell operations to account for this contribution. Because natural Cs is 100% Cs-133, contamination by natural Cs is not significant for  $^{137}\text{Cs}$  analysis. For  $^{137}\text{Ba}$ , the decay-daughter isotope, contamination by hot cell materials is a concern but more likely sources of contamination are from natural Ba (which is 11.2 at%  $^{137}\text{Ba}$ -). For  $^{90}\text{Sr}$ , contamination may have occurred during the fuel purification and/or source manufacturing processes, sample collection and handling, or laboratory analysis. Because all of these sources are possible, it is necessary to account for their contribution (if any and to subtract those contributions from the total nuclide quantities determined. Equation D1 is then applied to the parent and daughter quantities that are associated only with the sealed source material.

#### Calculation of Ba-137

The following set of calculations can be used to estimate natural isotopic contamination of the decay daughter isotope added during analytical processing, natural contamination added during source manufacturing, and the decay daughter isotope produced from decay of the parent isotope. Other computational methods may also be used to correct the sample analysis data for extraneous sources of the daughter nuclide.



**Radioactive Source Separations Using Mini-Gas****Pressurized Extraction Chromatography**

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1

Effective Date: May 31, 2012

1. Start with raw ICP-MS data (counts per second, cps) for the Ba fraction.
2. Remove (subtract) instrument-related background counts. This includes any contribution from isobaric interferences i.e. Xe, Kr present in the Ar used for the plasma, etc.
3. Perform mass bias correction for each daughter isotope;  $^{137}\text{Cs}/^{137}\text{Ba}$  will be used as an example:
  - a. Calculate the ratios of natural isotopic abundances to the most abundant mass.

$$\text{NatAbundRatio}_{\text{Ba}13\text{X}/138} = \frac{\text{NatAbund}_{\text{Ba}13\text{X}}}{\text{NatAbund}_{\text{Ba}138}} \quad \text{Equation D3}$$

- b. Using blanks and natural Ba standards with no Cs or radiogenic Ba present, calculate the ratios of measured isotopic abundances as

$$\text{MeasAbundRatio}_{\text{Ba}13\text{X}/138} = \frac{\text{cps of Ba}13\text{X}}{\text{cps of Ba}138} \quad \text{Equation D4}$$

- c. Calculate a mass bias adjustment factor for each mass as

$$\text{MassBiasFactor}_{\text{Ba}13\text{X}} = \frac{\text{MeasAbundRatio}_{\text{Ba}13\text{X}/138}}{\text{NatAbundRatio}_{\text{Ba}13\text{X}/138}} \quad \text{Equation D5}$$

- d. For each sample and process blank, calculate mass bias-corrected cps values as

$$\text{MBcorrectedcounts}_{\text{Ba}13\text{X}} = \frac{\text{cps of Ba}13\text{X}}{\text{MassBiasFactor}_{\text{Ba}13\text{X}}} \quad \text{Equation D6}$$

4. Process Blanks: The mass bias-corrected process blank counts ( $\text{MBcorrectedcounts}_{\text{Ba}13\text{X},\text{PB}}$ ) correspond to the Ba contamination that occurred during analytical processing. For each mass from 132 to 138, calculate the average for process blanks performed with a batch of samples and then subtract this average value from each of the mass bias-corrected samples processed in the same batch.

$$\text{PBcorrectedcounts}_{\text{Ba}13\text{X},\text{SampleY}} = \text{MBcorrectedcounts}_{\text{Ba}13\text{X},\text{SampleY}} - \text{MBcorrectedcounts}_{\text{Ba}13\text{X},\text{PB}} \quad \text{Equation D7}$$

The current version of this work instruction resides at <https://portal.cse.anl.gov/sites/LMS/>. Print copies may be obsolete. Before taking action based on a print copy of this work instruction, employees must verify that it is current by comparing its revision number to that shown in the on-line version.



## Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1  
Effective Date: May 31, 2012

- Perform separation efficiency correction. Use the Cs and Ba separation efficiency factors determined in Section 2.9 to adjust for <100% efficient elemental separations during the column separation process. For each Ba isotope, calculate the Separation Efficiency-corrected counts in the Ba separation fraction as

$$SE_{corrected\ counts}_{Ba13X,Y} = \frac{PB_{corrected\ counts}_{Ba13X,Y}}{SE_{factor}_{Ba,Ba\ fraction}} \quad \text{Equation D8a}$$

Note: This assumes that no Cs is eluted from the column into the Ba fraction. Studies performed with NIST gamma counting SRMs for Cs-137 and Ba-133 using the conditions in this Work Instruction indicate that is generally true. However, if the results from the reference sample (Section 2.9) indicate that Cs did rinse into the Ba fraction, it should be subtracted as follows.

$$SE_{corrected\ counts}_{Ba13X,Y} = \frac{PB_{corrected\ counts}_{Ba13X,Y} - (Cs_{SepErrorFactor}_{Cs,Ba\ fraction} \times PB_{corrected\ counts}_{Cs137,Y})}{SE_{factor}_{Ba,Ba\ fraction}}$$

**Equation D8b**

- Natural Ba counts: If there was any natural Ba present in the sealed source material, it needs to be subtracted out of the residual sample counts. The natural Ba component in the PB corrected counts is calculated as

$$NatBa_{13X,Y}\ counts = PB_{corrected\ counts}_{Ba138,SampleY} \times NatAbundRatio_{Ba13X/138} \quad \text{Equation D9}$$

- Radiogenic Ba counts are calculated by subtracting the Natural Ba counts from the Process Blank-corrected counts for each mass as

$$Radiogenic\ Ba137\ counts = PB_{corrected\ counts}_{Ba137,Y} - NatBa_{137,Y}\ counts \quad \text{Equation D10}$$

Subtracting natural Ba from the Process Blank-corrected counts should theoretically yield zero counts for every Ba isotope other than Ba-137.

- Radiogenic Ba-137 content (in grams or atoms) is calculated from the *RadiogenicBa137counts* using a standard calibration.

## Radioactive Source Separations Using Mini-Gas Pressurized Extraction Chromatography

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1  
Effective Date: May 31, 2012

### Calculation of the Parent isotope content ( $^{137}\text{Cs}/^{137}\text{Ba}$ will be used as an example below)

Determination of Cs-137 associated with contamination during processing and that associated with the sealed source is performed with the following guidance.

1. Start with raw ICP-MS data (counts per second, cps) for the Cs fraction.
2. Remove (subtract) instrument-related background counts.
3. Mass Bias: Natural Cs is 100% Cs-133 and at this time, there is no certified reference material containing certified quantities of Cs-137 and any other isotopes of Cs. Therefore the preferred method for determining Cs mass bias (using multiple isotopes of Cs) is not available to the analyst. Other methods may be used and explained by the analyst.
4. Process Blanks: The process blank counts correspond to the Cs-137 contamination that occurred during analytical processing. These counts also include a fraction of the Ba-137 contamination that occurred before column separation and all of the Ba-137 contamination in the Cs fraction that occurred after column separation. Calculate the average for process blanks performed with a batch of samples and then subtract this average value from each of the samples processed in the same batch.

$$PBcorrected\ counts_{Cs137, SampleY} = cps_{Cs137, SampleY} - cps_{Cs137, PB} \quad \text{Equation D11}$$

5. Correction for column separation efficiency: If the separation of Cs from Ba during the column separation process is <100% efficient, some of the Ba may bleed into the Cs fraction. This is corrected by applying a factor determined from analysis of Cs and Ba reference materials as described in Section 2.9 of this Work Instruction. The separation efficiency-corrected Cs-137 in the sample is calculated as

$$SEcorrected\ counts_{Cs137,Y} = \frac{PBcorrected\ counts_{Cs137,Y}}{SEFactor_{Cs,Cs\ fraction}} \quad \text{Equation D12a}$$

Note: This assumes that no Ba is rinsed from the column into the Cs fraction. Studies performed with NIST gamma counting SRMs for Cs-137 and Ba-133 using the conditions in this Work Instruction indicate that is generally true. A maximum of 1% of the Ba was found in the Cs fraction, and that occurred in only a few samples. However, if the results of the reference sample (Section 2.9) indicate that Ba did rinse into the Cs fraction, it should be subtracted as follows.

## Radioactive Source Separations Using Mini-Gas

### Pressurized Extraction Chromatography

Chemical Sciences and Engineering Division Work Instruction CSE-WI-5, Rev. 1

Effective Date: May 31, 2012

$$SE_{corrected\ counts\ Cs137,Y} = \frac{PB_{corrected\ counts\ Cs137,Y} - (BaSepErrorFactor_{Ba,CsFraction} \times PB_{corrected\ counts\ Ba137,Y})}{SEFactor_{Cs,Cs\ fraction}}$$

**Equation D12b**

6. Cesium-137 content (in grams or atoms) is calculated from the separation efficiency-corrected counts using a standard calibration for Cs-133 assuming no mass bias correction is needed.

### Calculation of Purification Age

Use equation D1 with the Ba-137 and Cs-137 quantities calculated above to calculate the purification age of the Cs-137 source material.

### Uncertainty Calculation

Uncertainty estimation should be performed using the GUM method or a method that is consistent with the GUM approach for considering all sources of measurement uncertainty.

The current version of this work instruction resides at <https://portal.cse.anl.gov/sites/LMS/>. Print copies may be obsolete. Before taking action based on a print copy of this work instruction, employees must verify that it is current by comparing its revision number to that shown in the on-line version.

# Annex E9

Laval University involvement in CRTI Project #08-0173TD  
(Method Development of New Radiochronometers for  
Nuclear Forensics Applications)

Université de Laval

# **Final report: Laval University involvement in CRTI Project #08- 0173TD (Method Development of New Radiochronometers for Nuclear Forensics Applications)**

Report provided to

**Dr Jean-François Mercier, Technical Authority  
Radiation Protection Bureau  
Health Canada**

By

**Dominic Larivière  
Laboratoire de Radioécologie  
Université Laval (LRUL)**

**March 2013**



**Laboratoire de  
Radioécologie**

## **1. Project Background, Assumptions and Specific Scope of the Requirement**

Nuclear forensics is an emerging and critical field, given the threat of radiological and nuclear (RN) terrorism. The laboratories having demonstrated capabilities in the measurement of RN evidence must be able to deliver reproducible analytical results that can be upheld in a court of law during a criminal investigation.

Within the nuclear forensics laboratory community, a lack of interoperability exists with regards to the consistency of analytical results produced. This has been demonstrated through a number of exercises held in the US and Canada. This gap requires specific measures in order to obtain a level of consistency and harmonization within the nuclear forensics laboratory community. An important tool and capability for nuclear forensics science is the ability to provide data on an illicit source, such as the date of source production or the date of source purification. Very accurate data in this area can then be coupled to other pertinent source information to allow for source attribution.

The process of elucidating the date of production or purification of an interdicted illicit source is through radiochronology, or the elemental ratio determination of the radioactive component and a daughter product. The nuclear forensics community needs a radiochronometer reference material, which would be used to ensure measurement traceability, validation and instrument calibration. Currently, there is a lack of reference materials that specifically address nuclear forensics attribution. The development of new radiochronometer reference materials would address a critical shortfall in the evaluation of measurement techniques used by the laboratories, as well as provide the tools to constrain the measurement accuracy and uncertainty. These factors play a critical role in forensic cases that are before a court of law.

## **2. Scope of Work**

Initially, the scope of the work to be performed by UL included the following:

1. Characterization of the cobalt starting material that will be used to develop the Cobalt-Nickel radiochronometer for the round-robin testing;
2. Development of the methods for the measurement of 2 radiochronometers: Cobalt-Nickel and Strontium-Zirconium;
3. Development of Standard Operating Procedures (SOP) for the measurement of Cobalt-Nickel and Strontium-Zirconium radiochronometers;

4. Participation in two round-robin tests for radiochronometer measurement, one for Cobalt-Nickel and the second for Cesium-Barium radiochronometers.

The scope of the project was modified by TA (see newest version of Project Charter) to exclude Strontium-Zirconium and Cesium-barium radiochronometers. The scope for the former, which was given to UL, was modify to only include proposed methodologies to perform Sr/Zr separation that could ultimately lead to the development of an SOP. Participation in a round-robin test for Cesium-Barium radiochronometer was never performed as it relied on the US partners activities, which did not occur during the timeframe of this project.

### 3.0 UL Requirements

#### 3.1 Tasks, Activities, Deliverables and Milestones

The tasks and activities that were completed by UL and provided to the Technical Authority for review and approval include the following:

1. The Contractor must attend the kick-off meeting that will be hosted by the Technical Authority (TA) at the Radiation Protection Bureau in Ottawa. The meeting will take place by January 2010. **UL activities:** Prof. D. Larivière attended the kick-off meeting at the RPB (via teleconferencing) organized by Dr. S. Johnson (TA). During this meeting, objectives for the project were described and UL tasks were reviewed.
2. Perform a literature review on Cobalt-Nickel and Strontium-Zirconium separation using extraction and ion-exchange chromatography. **Deliverable:** The Contractor must provide to the Technical Authority the list of references that will be used for subsequent method development. **UL activities:** Prof. D. Larivière submitted a report (LRUL-2009-2, see annex A) to TA in January 2010 regarding the diverse separation avenues possible for Co/Ni and Sr/Zr radiochronometry.
3. Characterize the impurities in the Cobalt metal starting material before and after irradiation at the Royal Military College. The Royal Military College is a partner in this CRTI project, and will provide the sample to Laval University for analysis. **Deliverable:** Upon completion of the characterization work, the Contractor must provide to the Technical Authority a spreadsheet with the results, including the error estimates, of all measured impurities. **UL activities:** After discussion with K. Nielsen (RMC), the cobalt starting material purchased came with a certificate of analysis, which contained all the critical information required for the successful completion of the project. It was decided by the TA that further characterisation was not necessary and that effort should focus of the

separation and characterisation of other standards and reagents used for this project.

4. Characterize mono-elemental standards of Cobalt, Nickel, Strontium and Zirconium. **Deliverable:** The Contractor must provide the Technical Authority with the results of the measurements, including the error estimate. **UL activities:** Characterisation of the Nickel content was performed in the cobalt mono-elemental standard. For a  $10\,000\text{ mg L}^{-1}$  Co standard, it was found that it contained  $108\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  for Ni. Co, Sr and Zr content in Ni, Zr, and Sr standards, respectively, was found to be below detection limits. These results were provided to TA via email.
5. Measure the isotopic content of 3 inactive solutions prepared by the National Research Council (NRC) to verify their sample preparation procedure. The NRC is a partner in this CRTI project, and will provide the samples to Laval University. **Deliverable:** The Contractor must provide the Technical Authority with the results of the measurement, including the error estimates. **UL Activities:** We were involved in 7-exercises designed to determine isotopic content of inactive solutions. Results were reported (within required deadlines) to NRC. These exercises helped us to improve the separation procedure designed at UL for the radiochronometry of Co-60.
6. Perform an experimental-based calculation of instrument precision and accuracy for Cobalt-Nickel and for Strontium-Zirconium. **Deliverable:** The Contractor must provide the Technical Authority with the values for precision and accuracy that is feasible for the Cobalt-Nickel and Strontium-Zirconium radiochronometer. **UL activities:** This was performed and results for Co-Ni can be found in L. Charbonneau M. Sc. Thesis (see annex B). For Sr-Zr, since UL mandate was modify (see section 2), only the separation scheme was evaluated (see annex C).
7. Develop manual separation method for cobalt-nickel radiochronometer using stable isotopes. **Deliverable:** The Contractor must provide the Technical Authority with a report on how the method was developed. The report must include the experimental set-up used along with the measurements obtained using the stable isotopes. **UL activities:** develop an initial protocol which was then distributed to all partners for comments/modification. The protocol was subsequently transformed into a Standard operating procedure (SOP) which was distributed to all partners including the additional partners in the final round-robin (ANL and AECL). The SOP procedure for Ni-Co can be found in annex D.
8. Verify cobalt-nickel method using low-activity standards. **Deliverable:** The Contractor must provide to the Technical Authority a summary table that outlines the known values of the sources used compared to the values



measured by the laboratory at Laval University. This summary table must also include the uncertainty measurement for the ratio of cobalt to nickel.

**UL Activities:** This was performed on the solution provided by NRC (see next point). Results were submitted to NRC.

9. Perform testing of one radiochronometer solution developed by the NRC. The solution will be provided by the NRC. **Deliverable:** The Contractor must provide to the Technical Authority the value of the two elements in the radiochronometer, their ratio and the age of the radiochronometer including the uncertainty value. **UL activities:** We performed two round-robin exercise that included radiochronometry solution prepared by NRC. Results were submitted to NRC.
10. Develop semi-automated method for cobalt-nickel radiochronometer. **Deliverable:** The Contractor must provide to the Technical Authority a report on the methodology, including the experimental set-up and results of the test samples used. **UL activities:** An automated Gas Pressurized Extraction Chromatograph (GPEC) micro-column system was provided to UL by Idaho National Laboratory (INL, Kevin Carney, September 2012) which was modified to suit the separation need for Co/Ni separation. This approach was supposed to be tested by Argonne National Laboratory (ANL) during the second round-robin exercise. K. Carney should also provide training on the GPEC system (in UL installation in 2013). Invitations have been sent to all partners on this project to attend.
11. Develop the SOP for the Cobalt-Nickel radiochronometer. **Deliverable:** The Contractor must provide to the Technical Authority the SOP for the separation and measurement of Cobalt-Nickel radiochronometers. The SOP must contain the equipment and reagents needed to perform the experiment, and the description of the separation methodology and measurement of the two elements. **UL activities:** This aspect of the project was completed. See annex D. In addition, detailed working instructions based on Health Canada template were produced (annex E).
12. Participate in the round-robin testing of the Cesium-Barium radiochronometer. The Contractor will be provided with one sample and the SOP for the measurement by the Technical Authority. **Deliverable:** The Contractor must provide the Technical Authority with the value of the cesium and barium measured, their ratio and the age of the material along with the uncertainty estimate. **UL activities:** Samples were never provided to UL as they were supposed to originate from a US round-robin program that did not occur. However, SOP from ANL regarding GPEC were sent to UL for analysis and distributed to Canadian partners (annex F).
13. Participate in the round-robin testing of the Cobalt-Nickel radiochronometer. The Contractor will be provided with one sample and

- the SOP for the measurement by the NRC. **Deliverable:** The Contractor must provide the Technical Authority with the value of the cobalt and nickel measured, their ratio and the age of the material along with the uncertainty estimate. UL activities: UL participated in two round-robin exercises regarding Co-Ni radiochronometry. Results were provided to NRC within the expected deadlines. We also assisted to teleconferences regarding the preparation, execution, and evaluation of these round-robin exercises.
14. Develop a manual separation method for Strontium-Zirconium using stable isotopes. **Deliverable:** The Contractor must provide the Technical Authority with a report on how the method was developed. The report must include the experimental set-up used along with the measurements obtained using the stable isotopes. UL activities: A separation procedure was developed for the separation of strontium and zirconium in solution for radiochronometry purposes. The findings of these researches are presented as an SOP in annex C.
15. Perform method verification of Strontium-Zirconium method using low activity samples. **Deliverable:** The Contractor must provide to the Technical Authority a summary table that outlines the known values of the sources used compared to the values measured by the laboratory at Laval University. This summary table must also include the uncertainty measurement for the ratio of Strontium to Zirconium. **UL activities:** This aspect of our duties was removed from subsequent charters by TA and was not performed.
16. Develop the SOP for the Strontium-Zirconium radiochronometer. **Deliverable:** The contractor must provide to the Technical Authority the SOP for the separation and measurement of Strontium-Zirconium radiochronometers. The SOP must contain the equipment and reagents needed to perform the experiment, and the description of the separation methodology and measurement of the two elements. UL activities: A SOP regarding the separation aspect of this project was prepared (annex C). Since it has not been tested on low activity samples, it will need to be updated based on further experimentations and round-robin. These aspects have not been planned in this project.

#### 4. Budgetary aspects

UL was awarded \$315,000CDN for its involvement in this project. From this amount, \$65,000 CDN was dedicated to indirect research fees set by the university and \$250,000 was dedicated to salaries, supplies and instrumentation fees required to meet the deliverables for this project. UL contributed to over \$123,000CDN in this project as in-kind. Detailed financial budget can be provided to TA, if requested.

## 5. Conclusions

All the activities set by the TA for UL involvement in this project have been successfully met, with the exception of those related to Cs-Ba and Sr-Zr. In the first case, although technical specifications and knowledge was transferred to UL, a Cs-Ba round-robin, as specified in the work statement never occurred. In the case of Sr-Zr, the mandate given to UL was restricted by the TA to only focus on the separation aspect of this radiochronometer, in order to focus more specifically on the Co-Ni radiochronometer. Albeit the change in mandate, UL produced a SOP regarding the separation of stable Sr and Zr. This should serve as a template for further investigation regarding Sr-Zr radiochronometer by the TA. The SOP developed by UL as part of this project was successfully transferred to TA and other partners (including AECL and ANL). This was demonstrated by the exceptional results generated during the two NRC-lead round-robins.